

10  
2oj.



*Universidad Nacional  
Autónoma de México*

Facultad de Química

DETERMINACION ELECTROMETRICA DEL pKs' DEL CuS  
EN CONDICIONES DE AMORTIGUAMIENTO MULTIPLE

TRABAJO DE TESIS QUE SUSTENTA

CHAVEZ ESPIN JUANA JUDITH

CARRERA

Q U I M I C A

AÑO 1992



FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está 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.

## INDICE

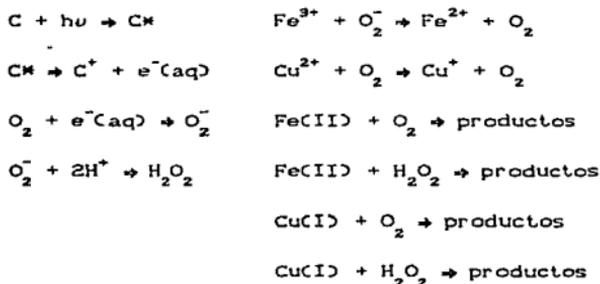
Contenido	Página	
1.0	INTRODUCCION	1
1.1	Antecedentes	1
1.2	Justificaciones	3
1.3	Objetivos Generales e Hipótesis	3
1.4	Plan de Trabajo por Etapas	4
2.0	GENERALIDADES	5
2.1	Ventilas Hidrotermales	5
2.2	Determinación de Constantes de Equilibrio	12
2.3	Métodos Electrométricos de Análisis	14
2.3.1	Conductimetría	17
2.3.2	Potenciometría	21
2.3.3	Amperometría (Polarografía)	25
2.4	Métodos Matemáticos	35
2.5	Estudio de Equilibrios Generalizados	36
3.0	PARTE EXPERIMENTAL	44
3.1	Estrategia Experimental	44
3.2	Reactivos	44
3.3	Material	45
3.4	Conductimetría	45
3.5	Potenciometría	48
3.6	Polarografía	50
3.6.1	Clásica	50
3.6.2	Diferencial de Pulsos	54
4.0	RESULTADOS	55
4.1	Conductimetría	55
4.2	Potenciometría	60
4.3	Polarografía	73
4.3.1	Polarografía Clásica	73
4.3.2	Polarografía Diferencial de Pulsos	81
4.3.2.1	Reacción $(\text{Cu}^{\text{II}}) + (\text{S}^{\text{II}}) \leftrightarrow \text{CuS} \downarrow$	81
4.3.2.2	Adiciones Estándar	89
4.4	Discusión y Análisis de Resultados	97
5.0	CONCLUSIONES	99
6.0	PERSPECTIVAS	100
7.0	BIBLIOGRAFIA	101
7.1	Artículos	101
7.2	Libros	102
7.3	Tesis	103

## 1.0 INTRODUCCION.

### 1.1 Antecedentes.

La existencia de cationes metálicos divalentes es de gran importancia en oceanografía, limnología y química ambiental. La presencia de cationes tales como Fe(III), Fe(II), Cu(II), Cu(I), Cr(VI), Cr(III) y Cr(II), pone de manifiesto el estado fisicoquímico, biológico y geológico aportando información sobre procesos de interés tales como la formación de minerales, la presencia de recursos no renovables, etc.

Se han estudiado ya los procesos relacionados con el Fe y el Cu en medios no anóxicos, esto es en medios oxigenados. Se han encontrado básicamente los siguientes procesos:



Se han determinado los valores de constante de velocidad de las últimas reacciones variando las condiciones de temperatura, fuerza iónica y el pH del medio.

En los medios no anóxicos las determinaciones de los valores de constante de reacción se han hecho por espectrofotometría en el visible monitoreando los complejos coloridos formados entre los cationes divalentes y complejantes selectivos en medios controlados.

Con respecto a los medios anóxicos la información es escasa debido a que en dichos medios la especie reactiva frente a los cationes y al oxígeno mismo es el sulfuro y especies relacionadas.

El ácido sulfhídrico es un producto de respiración encontrado en los ambientes anóxicos marinos. La anóxica ocurre cuando existe una mezcla vertical forzada, resultando una advección horizontal con una entrada baja de oxígeno disuelto que el requerido en la oxidación de la materia orgánica disponible. Este se forma principalmente por la actividad sulfato reductora de las bacterias y en segundo término, durante la descomposición de sulfuros

contenidos en aminoácidos. Una vez formado el ácido sulfhídrico puede ser removido a entrar al sistema marino por oxidación biológica, precipitación, volatilización y oxidación química.

El efecto de los iones metálicos en la oxidación del ácido sulfhídrico ha sido estudiado ampliamente encontrando que el rango de actividad catalítica se incrementa en el siguiente orden  $Fe^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{3+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+}$ . Aumentando el rango de oxidación de 5 a 100 veces en un pH comprendido entre 7 y 9.

Las reacciones que se llevan a cabo entre sulfuros y el hierro ya se han estudiado, sin embargo existen otros metales traza (Co, Zn, Cd, Cu, Mn, Cr, etc.) cuyo estudio también es importante dentro del ambiente marino debido a la formación de estos polisulfuros insolubles.

A la fecha sólo existen datos de sulfuros metálicos en agua pura y un valor de fuerza iónica de cero (tabla 1.1). A valores de fuerza iónica mayor y para soluciones multielectrolíticas como el caso del agua de mar, no existen estos datos.

TABLA 1.1

El producto de solubilidad de sulfuros metálicos en agua a 25°C y 1 atm.		
Sulfuro	Mineral	pKs
FeS	Sulfuro de hierro amorfo	3.05
$Fe_3S_4$	Greigita	4.40
FeS	Mackinawita	3.64
$FeS_2$	Pirita	16.40
CuS	Covellita	22.20 (18.40)
$Cu_2S$	Chalcocita	17.30 (17.40)
MnS	Alabandita	0.40
$MnS_2$	Hautita	1.60
NiS	NiS	5.50
CdS	Greenockita	14.10

Los estudios realizados hasta ahora se valen de determinaciones por absorción atómica y espectrofotometría en el visible. Los métodos electroquímicos han sido empleados sobre todo para la determinación de los niveles de cationes metálicos a nivel de trazas.

Tanto en medios anóxicos como no anóxicos no se encuentran estudios electroanalíticos de una manera sistemática, esto es, estudios donde diversas metodologías electroanalíticas arrojen diversa información la cual en conjunto aporte evidencias para un modelo integral de comportamiento de un sistema.

## 1.2 Justificaciones.

De la información encontrada en la literatura se puede deducir que:

a) No se ha estudiado la cinética de oxidación en medios oxigenados y anóxicos por métodos electroanalíticos.

b) No se ha determinado el pKs en condiciones de amortiguamiento múltiple por métodos electroanalíticos.

c) No se ha efectuado un estudio electroanalítico sistemático de los procesos de reacción mencionados.

d) No se han efectuado estudios de los equilibrios generalizados para justificar y/o explicar los fenómenos de manera integral.

## 1.3 Objetivos Generales e Hipótesis.

### 1.3.1 Objetivos Generales.

Analizar la información termodinámica de valores de  $K_{eq}$  y  $E^{\circ}$  disponible para representar gráficamente los diagramas que representan los procesos de reacción ácido/base, complejos, precipitación y redox del par  $Cu(II)/Cu(I)/Cu(O)$ .

Estudiar el comportamiento electrométrico del par indicado en presencia de sulfuro en agua pura, diferentes valores de fuerza iónica (en presencia de oxígeno) y en medio amortiguado en el pH y en la fuerza iónica (en ausencia de oxígeno).

### 1.3.2 Hipótesis.

Los procesos de reacción se modifican por las interacciones ión-disolvente y ión-ión (medio reaccional (pH, fuerza iónica y temperatura controlada)), entonces las constantes termodinámicas tales como el pKs se modifican, y experimentalmente pueden determinarse estas modificaciones.

#### 1.4 Plan de Trabajo por Etapas.

##### 1.4.1 Estrategia A: Estudio de los Equilibrios Generalizados.

Trazar los diagramas generalizados siguientes:

a)  $\log S = f(\text{pH})$  para  $\text{Cu}(\text{OH})_x / \text{Cu}(\text{OH})_n^{x-n}$ .

b)  $\text{pAcO} = f(\text{pH})$  para  $\text{pCu}_T = 1, 2, 3, 4, 5$  y  $6$ .

c)  $E^{0'} = f(\text{pH})_{\text{pAcO}, \text{pCu}}$ .

d)  $\log S = f(\text{pH})$  para  $\text{CuS} / (\text{S}^{2-})$  a  $\text{pAcO}$  fijo.

##### 1.4.2 Estrategia B: Experimentos de Monitoreo y Medida de los Procesos de Reacción.

a) Determinar el  $\text{pKs}'$  por conductimetría.

Trazar las gráficas de conductividad vs vol. de  $\text{S}^{2-}$ .

b) Determinar el  $\text{pKs}'$  por potenciometría.

Trazar las gráficas de pH vs vol. de  $\text{S}^{2-}$ .

c) Determinar el  $\text{pKs}'$  por polarografía clásica y polarografía diferencial de pulsos.

Trazar las gráficas I / E para los siguientes sistemas:

-Medio reaccional (pH y fuerza iónica fijos).

-Disoluciones milimolares de  $\text{Cu}(\text{II})$ , en medio reaccional.

-Disoluciones de  $\text{Cu}(\text{II})$  y cantidades crecientes de sulfuro de sodio en medio reaccional.

## 2.0 GENERALIDADES.

### 2.1 Ventilias Hidrotermales. (7.3.1)

Los sistemas de ventilas hidrotermales se descubrieron en 1977 durante las investigaciones sobre los procesos tectónicos responsables de la formación de nuevo piso oceánico en la Cordillera Meso-oceánica del Pacífico Oriental.

El descubrimiento de las ventilas despertó gran interés entre los investigadores, pues incrementó la información sobre las características del piso marino a lo largo de las grandes cordilleras meso-oceánicas y también sobre la ecología y evolución de los sistemas vivos que habitan a grandes profundidades. Debido a que en estos sistemas complejos, se presentan características geológicas, físico-químicas y biológicas muy particulares, se han llevado a cabo numerosas investigaciones, por ejemplo: a) geológicas y geoquímicas, b) bioquímicas y fisiológicas, c) químicas, d) ecológicas, etc.

Las principales características de estos sistemas se describen a continuación:

#### a) Características Geológicas.

Las cordilleras meso-oceánicas son porciones del piso marino en donde emanaciones de magma proveniente del manto forman nueva corteza oceánica. Después de que la nueva corteza se enfria, se desarrollan grietas y fisuras en la roca basáltica (magma solidificado) durante el proceso distensivo continuo de las cordilleras. El agua de mar fría penetra y se filtra a profundidades de varios kilómetros a través de estas aberturas y se calienta por contacto con la roca alcanzando temperaturas de hasta 400 grados centígrados, se vuelve más ligera y emana a través de las aberturas a lo largo de la cordillera. Debido a que la emanación al escapar del fondo del mar forma un rasgo morfológico parecido a una ventila o una chimenea, este fenómeno recibe el nombre de ventilas o chimeneas hidrotermales. (Fig. 2.1).

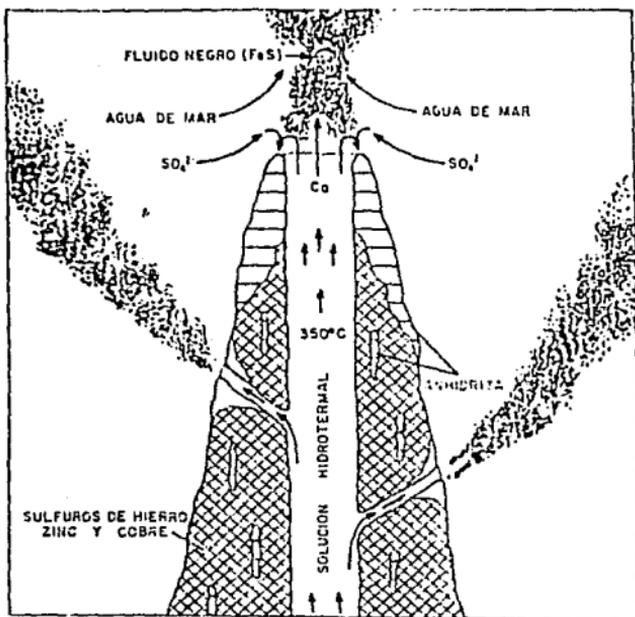
En las ventilas hidrotermales, la circulación de soluciones acuosas calientes induce intercambios químicos y térmicos entre el océano y la corteza oceánica: ciertos elementos y compuestos como el magnesio y los sulfatos son removidos del agua y transferidos a la corteza. Otros elementos, como el litio, el potasio, el calcio, el bario y los metales como el cobre, el hierro, el manganeso y el zinc, son disueltos de la corteza y transferidos al agua de mar circulante, volviéndola una solución rica en metales. En esta solución se forman sulfuros, hidróxidos y silicatos de hierro y manganeso que posteriormente se precipitan y por lo tanto, las áreas de chimeneas hidrotermales, se caracterizan por presentar temperaturas y concentraciones de minerales mayores a las del resto de las profundidades submarinas.

En estos sistemas el tipo de sedimentos depositados dependerá de la combinación de las fuentes de aporte y la actividad orgánica del lugar, pero todos ellos manifestarán en común: incremento en temperatura y composición similar del fluido hidrotermal.

La actividad hidrotermal es un sitio aparente no es siempre perenne. Esta situación provoca la muerte de la comunidad asociada. El desvanecimiento del flujo hidrotermal, deducido mediante estimación de la pérdida de calor en las ventilas, a través del tiempo, y la disminución de grandes acumulaciones de precipitados hidrotermales permiten deducir un tiempo de vida media, actualmente calculado, de décadas o menos. El fluido hidrotermal es "ligeramente ácido" (pH = 3), lo que aunado con las altas temperaturas, propicia una disolución de los carbonatos presentes en el ambiente.

Fig. No. 2.1

Esquema que muestra la estructura de las ventilas o chimeneas hidrotermales. El color del fluido dependerá de la concentración de los elementos diluidos.



## b) Características Físico-químicas.

Quando el agua de mar pasa a través de los sistemas hidrotermales, algunos de sus iones, como el calcio, el magnesio y los sulfatos se precipitan fuera de la solución. Mientras que otras reaccionan con la roca basáltica caliente en las capas exteriores de la corteza, para producir precipitados minerales y una solución hidrotermal metalífera ácida (pH = 3). Una reacción de gran importancia para los sistemas biológicos, es la del sulfato del agua de mar circundante con el hierro en la roca, para producir grandes cantidades de ácido sulfhídrico y óxidos de hierro. Estos elementos y compuestos, son transportados hacia el exterior con el agua caliente, la cual se enfría y se mezcla con el agua circundante, resultando una precipitación de sulfuros metálicos y sulfato de calcio. Esto puede ocurrir tanto en la superficie del piso marino como en las capas subsuperficiales, en donde ocurre una considerable mezcla con las aguas circundantes antes de llegar al piso oceánico.

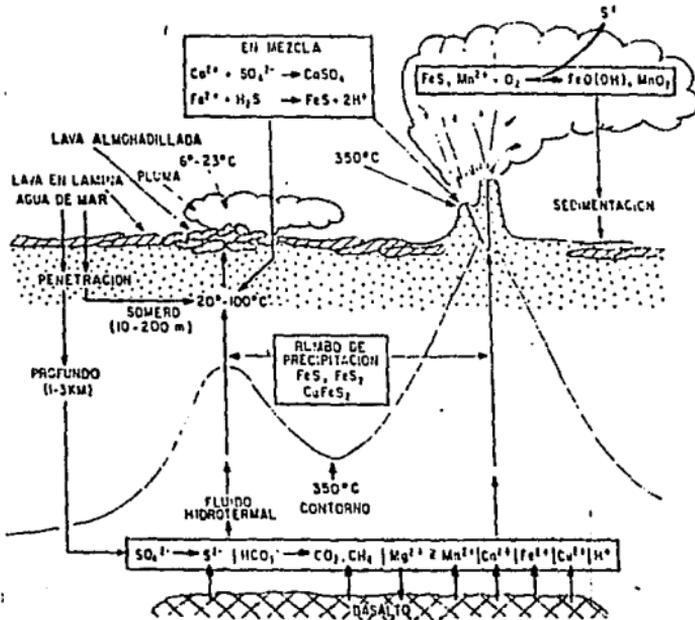
Hay varios tipos de fumarolas o chimeneas: 1) "Fumarolas negras", que se caracterizan porque de ellas emana un fluido negro que está compuesto de partículas finas de sulfuros de hierro que se precipitan posteriormente fuera de la solución. En éstas el fluido hidrotermal sale prácticamente sin diluir, a una temperatura de 350 grados centígrados. El hierro y manganeso, que están en altas concentraciones dentro de estas plumas térmicas, son oxidados y caen como sedimentos metalíferos sobre grandes áreas del piso oceánico. Además, este fluido es rico en zinc, cobre, níquel, cobalto, cadmio,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SiO}_2$ , y está desprovisto de oxígeno y de nitratos. 2) "Fumarolas blancas", también llamadas "difusores", de las que sale un fluido más o menos diluido y cuya temperatura varía entre 150 y 270 grados centígrados.

Además de las "chimeneas", se ha observado que hay fisuras que emiten fluidos muy diluidos y cuya temperatura es de unas pocas decenas de grados (Fig. 2.2). Esta agua es poco turbia, como resultado de su diferente índice de refracción respecto al agua de mar circundante.

A pesar de que la composición de estos fluidos es similar en los diferentes sitios de actividad hidrotermal, se observan diferencias tangibles entre un lugar y otro. Inclusive, cada sistema hidrotermal individual puede representar un habitat único para el crecimiento y producción de microorganismos y macrofauna parecida. Consecuentemente, cada ventila individual puede variar substancialmente de acuerdo a la temperatura del agua que sale entre 2.5 a 350 °C, contenido de oxígeno de 0 a 500 M, concentración de sulfatos de 0 a 1 mM, biomasa microbiana, actividad metabólica y producción potencial de carbón.

Fig. No. 2.2

Diagrama que muestra el proceso químico inorgánico que ocurre en sitios de ventilas calientes y tibias.



### c) Características Biológicas.

Estos ambientes se caracterizan por la presencia de una auténtica comunidad constituida por organismos de talla y morfología características, formando colonias exuberantes alrededor de las fuentes termales, este hecho contrasta de manera notoria con el aspecto casi desértico de los grandes fondos, por tal motivo los primeros observadores (geólogos y geoquímicos) utilizaron en sus descripciones términos como: el horno de conchas, el banco de mejillones, el jardín del Paraíso, y otras expresiones similares.

La presencia de estas comunidades en los sistemas hidrotermales causó gran interés entre los científicos, debido a

que las condiciones ambientales son muy particulares: ausencia de luz, temperaturas aproximadas a los 2 grados centígrados, presiones mayores a 1000 bares, y emanaciones de fluidos calientes y generalmente tóxicos para los organismos (Ácido sulfhídrico).

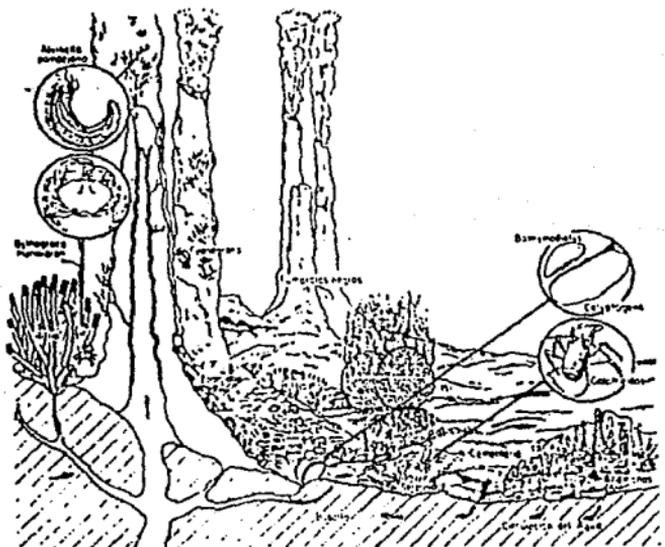
En los ambientes de mar profundo, las poblaciones presentan valores de densidad y biomasa, además de que los procesos metabólicos, como crecimiento y colonización son lentos comparados con los de ecosistemas de poca profundidad.

En contraste, los organismos de ventilas hidrotermales, que están en ambientes restringidos e inestables presentan altos valores de densidad y biomasa, baja diversidad específica y rápidas tasas de crecimiento y metabolismo.

Estas comunidades formadas por grandes gusanos, almejas, cangrejos, mejillones, etc., presentan un modo de alimentación que depende de la formación de compuestos orgánicos a partir de la actividad quimiosintética de bacterias sulfurosas, capaces de obtener energía química a partir de la oxidación de ácido sulfhídrico (Fig. 2.3).

Fig. No. 2.3

Diagrama que ilustra las comunidades que se desarrollan alrededor de los sitios de actividad hidrotermal.



En la quimiosíntesis, la energía liberada a partir de la oxidación química de ciertos compuestos, como aquellos a base de sulfuros ( $H_2S$ ,  $S_2$ ,  $S_2O_3$ ) es usada por las bacterias para reducir el bióxido de carbono ( $CO_2$ ) a carbono orgánico.

En los sistemas hidrotermales se han reconocido por lo menos 3 diferentes comunidades microbianas: a) poblaciones de vida libre, que probablemente viven dentro de las aguas calientes de la ventila y que por consiguiente están asociadas con los fluidos que son descargados, b) carpetas bacterianas, creciendo en las superficies expuestas a las "plumas" y c) asociaciones simbióticas de microorganismos y animales de las ventilas hidrotermales, como gusanos vestimentíferos, almejas gigantes y poliquetos.

Las bacterias proveen de alimento a la densa población de animales de estos sistemas, a partir de la utilización de la energía geotérmica. En algunos casos, la relación es más estrecha, pues se ha encontrado una relación simbiótica entre algunos de los organismos de las ventilas hidrotermales con las bacterias quimiosintéticas. Aproximadamente el 75% de la biomasa de las ventilas hidrotermales está formada por taxa con bacterias quimioautotróficas en simbiosis.

Este tipo de comunidades, cuya base de la cadena alimenticia es la actividad quimiosintética de las bacterias, es muy interesante porque no depende de la fotosíntesis, sino de un fenómeno comparable. Del mismo modo que la luz y la fotosíntesis determinan la presencia y abundancia de vida en los continentes y en las aguas superficiales, la disponibilidad de ciertas fuentes de energía inorgánica y la quimiosíntesis controlan la abundancia de poblaciones en las ventilas hidrotermales de mar profundo.

A pesar que el descubrimiento de la quimiosíntesis tuvo lugar hace 100 años, no se había encontrado que este proceso contribuyera de manera importante a la producción de algún sitio de la biósfera, sin embargo, con el estudio de la Tectónica de Placas y dispersión del piso marino, se descubrió que esta quimiosíntesis microbiana puede, de hecho, proveer el soporte primario para ecosistemas completos, como es el caso de los que se encuentran asociados a las ventilas hidrotermales.

La organización general de estas comunidades puede resumirse de la siguiente manera: un conjunto relativamente variado de organismos, que podrían clasificarse como consumidores primarios, puesto que se alimentan de bacterias, forman la base de la cadena alimenticia y son explotados por un grupo relativamente pequeño de especies carnívoras.

#### d) Importancia de las Ventilas Hidrotermales.

Del estudio global de las ventilas hidrotermales, se resume que los descubrimientos más significativos son:

1) Las ventilas y los constituyentes químicos asociados proveen una fuente de energía para las bacterias quimiosintéticas, las cuales, a su vez, son los productores primarios que sostienen las exuberantes comunidades biológicas en los sitios hidrotermales.

2) Las ventilas son fuente importante de sedimentos y nódulos ricos en metales que cubren el piso oceánico, por consiguiente, también pudieron serlo de muchos depósitos minerales valiosos que se encuentran actualmente en los continentes debido a movimientos de las "placas tectónicas".

3) El contenido químico de los fluidos hidrotermales contribuye, aunque localmente y en baja proporción (aproximadamente 10%) a la composición química de los océanos y los sedimentos.

Las comunidades de las ventilas hidrotermales son interesantes entre otras razones por lo siguiente: usan la energía geotermal como fuente principal para la producción primaria, se han encontrado muchas familias nuevas de animales y diferentes tipos de microorganismos, se han descubierto procesos fisiológicos y bioquímicos en animales como simbioses bacterianas, se ha observado que los animales de estos sitios tienen tasas de metabolismo, crecimiento y reproducción que contrastan con respecto a animales de otros sitios de mar profundo, y por las interacciones de especies que se da, en un sistema basado en bacterias. Estas comunidades ocupan puntos discretos, separados por grandes distancias a lo largo de sistemas de cordilleras que envuelven al globo. Estudios iniciales de genética de poblaciones, en algunas especies, indican poblaciones bien definidas conectadas por dispersión pasiva de larvas. Estos hallazgos sugieren que los oasis de ventilas hidrotermales son excelente material de ecología, genética, evolución y zoogeografía.

El descubrimiento de fuentes calientes, ricas en metales, en los centros de dispersión del piso, permiten conocer los procesos que han dado lugar a la formación de muchos depósitos hidrotermales antiguos encontrados ahora en tierra. Además, estos sitios son laboratorios naturales en donde los procesos de formación de minerales pueden ser observados directamente.

El descubrimiento de estos sistemas complicados ha representado todo un reto de estudio para la ciencia en general, y en particular para la oceanografía, es un fenómeno cuyo estudio y comprensión es necesariamente de tipo interdisciplinario.

## 2.2 Determinación de Constantes de Equilibrio. (7.2.4)

Las reacciones químicas se dividen en diferentes grupos (reacciones de formación de complejos, reacciones ácido-base, reacciones redox, reacciones de precipitación). Los métodos para determinar las diferentes constantes dependen del tipo de reacción en cuestión.

Los métodos disponibles para determinar las constantes están principalmente basados en la preparación de una serie de soluciones que contienen cantidades conocidas de las sustancias que forman el compuesto, en las cuales la concentración de uno de los reactivos que forman el compuesto es gradualmente variada y la concentración de uno de los reactivos o productos es seguida convenientemente por un método analítico directo o indirecto. Para hacer los cálculos de las constantes sin ambigüedad en las concentraciones analíticas, la fuerza iónica puede ser la misma en cada solución. De aquí, en general las concentraciones de las sustancias que forman el compuesto pueden ser más bajas de  $10^{-2}M$  y más altas que  $10^{-4}M$ , electrolitos inertes pueden estar presentes para asegurar una fuerza iónica constante.

Los métodos analíticos más confiables son los que no perturban el equilibrio existente en solución y las concentraciones bajas son selectivamente determinadas con alta precisión.

Los métodos instrumentales de análisis están basados en la medición intensiva de propiedades fisico-químicas, las cuales son proporcionales a la concentración de sustancia.

### 2.2.1 Métodos Potenciométricos.

Los métodos potenciométricos de análisis son a menudo aplicados a la investigación de soluciones que contienen compuestos, en los cuales se puede determinar las actividades de iones metálicos libres, compuestos cargados, compuestos no protonados, etc.

### 2.2.2 Métodos Espectrofotométricos.

Las propiedades ópticas de las soluciones que contienen compuestos usualmente difieren de los iones o moléculas que los constituyen. El cambio en el comportamiento óptico está relacionado a la formación de enlaces coordinados. Los métodos analíticos basados en la medición de la absorción de la luz pueden ser usados con una gran ventaja para el estudio del equilibrio de formación de compuestos, esto permite determinar selectivamente cantidades muy pequeñas de ciertas especies sin cambiar la composición de la solución. La determinación puede usualmente

estar dada selectivamente por una apropiada longitud de onda. Las condiciones básicas para aplicar todos los métodos analíticos basados en la medición de la absorción de la luz es que cumplan la ley de Lambert-Beer.

### 2.2.3 Métodos Polarográficos.

Si un ión metálico puede reducirse reversiblemente a su estado metálico en un electrodo goteante de mercurio, el ión metálico puede comportarse en presencia de un reactivo, de dos maneras diferentes.

1.- Si la reacción de formación de compuesto es rápida comparada con la reducción del ión metálico, entonces una onda polarográfica se forma, con un potencial de media onda más negativo que el del ión metálico libre. Del cambio del potencial de media onda con la concentración de reactivo y la composición, la constante de equilibrio puede ser determinada.

2.- Si la reacción de formación del compuesto es más lenta comparada con la de reducción del ión metálico, lo cual ocurre con menos frecuencia, entonces se obtienen dos ondas polarográficas, la primera corresponde a la reducción del ión metálico libre, y la segunda al complejo formado. La concentración de ión metálico libre puede ser determinada directamente de la altura de la primera onda. De la dependencia de las alturas de las ondas de la concentración de ligante, y la composición, la constante de equilibrio puede ser determinada.

En el primer caso, donde la formación del compuesto es más rápida comparada con la reducción, el potencial de deposición del ión metálico reducido en el cátodo es determinado por la concentración estacionaria del ión metálico libre, debido a la disociación del compuesto.

### 2.2.4 Métodos de Extracción.

Las bases de los métodos de extracción líquido-líquido son la ley de la distribución de Nernst, de acuerdo a que la razón de las actividades o (a fuerza iónica constante) las concentraciones de una sustancia en las dos fases cuando es distribuida entre dos líquidos inmiscibles (usualmente agua y un solvente orgánico) es constante a temperatura constante, es decir:

$$(A)/[A] = d_A \quad (P, T, I \text{ ctes.}) \quad \text{Ec. 2.1}$$

donde  $d_A$  es la constante de distribución de la sustancia A. La concentración de A entre paréntesis redondos se refiere a la fase

orgánica, la concentración de A entre paréntesis cuadrados se refiere a la fase acuosa. Si  $d_A > 1$ , la substancia es más soluble en fase orgánica que en fase acuosa.

El valor de la constante de distribución definida por la ecuación 2.1 puede diferir mucho del coeficiente de distribución normal en el caso de la misma substancia y disolventes. El coeficiente de distribución "D", es la razón de la concentración analítica total de la substancia en las dos fases.

$$G_A/C_A = D_A$$

Ec. 2.2

Obviamente, el valor de la constante de distribución difiere, del coeficiente de distribución si el solvente entra en reacción química con otros componentes presentes en la otra fase o en ambas.

Generalmente, las especies de compuestos difieren, un compuesto neutro es mucho menos soluble en un medio acuoso que en un solvente orgánico menos polar que el agua. Las especies cargadas se comportan contrariamente, los compuestos neutros pueden ser usualmente selectivamente extraídos.

Si el coeficiente de distribución del ión metálico es determinado por extracciones de la solución acuosa que contiene el ión metálico y el reactivo en diferente concentración con un solvente adecuado, los resultados obtenidos proveen información concerniente a la composición de las especies de compuestos presentes y las posiciones de equilibrio.

#### 2.2.5 Métodos de Intercambio Iónico.

El principio del método de intercambio iónico es similar al del método de extracción. La posición de la distribución de equilibrio del ión metálico entre el intercambiador iónico y la solución, puede describirse como el grado de formación de un compuesto. Las constantes de equilibrio se calculan usando las bases de los equilibrios de distribución.

Los experimentos pueden hacerse con resinas aniónicas y catiónicas (o un líquido intercambiador iónico). Los métodos descritos pueden usarse cuando el reactivo está cargado y la formación del compuesto involucra un cambio en la carga.

#### 2.3 Métodos Electrométricos de Análisis. (7.2.10)

El campo de la química electroanalítica, abarca una amplia variedad de técnicas, basadas en los diversos fenómenos que tienen lugar dentro de una celda electroquímica. Todas las mediciones eléctricas básicas -corriente, resistencia y voltaje- se han

empleado solas o en combinación para propósitos analíticos. Cuando estas propiedades eléctricas se miden en función del tiempo, surgen muchas otras técnicas. La tabla 2.1 contiene un breve resumen de los diferentes métodos electrométricos, clasificados de acuerdo con la variable que se mide.

Los métodos electrométricos pueden agruparse en dos categorías: métodos de *estado estable* o de equilibrio (no polarizados) y métodos *transitorios* o dinámicos (polarizados o controlados por la difusión). En la primera de estas categorías el equilibrio se establece de manera efectiva con una agitación vigorosa de la solución, haciendo girar el electrodo, o una combinación de ambas técnicas, de tal manera que los gradientes de concentración en el electrodo se eliminan por completo o casi por completo. Con ello, el potencial de electrodo está relacionado con la concentración por medio de la ecuación de Nernst. En los métodos transitorios, tanto el electrodo como la solución son estáticos, en cuyo caso, después de iniciarse la electrólisis, los gradientes de concentración en los electrodos dependen del tiempo o están controlados por la difusión. Esta categoría incluye métodos tales como cronopotenciometría, cronoamperometría y polarografía (voltametría). Cuando se usa un potencial o una corriente impuesta al sistema, la variable dependiente es una función tanto de la concentración como del tiempo. Si los datos se toman en forma de la corriente en función del potencial, el tiempo sigue involucrado en el experimento, debido a que el valor de la corriente observado para un determinado potencial dependen del tiempo transcurrido entre la aplicación del potencial y la medición.

En la representación tridimensional de la Fig. No. 2.4 se describen las relaciones generales entre la corriente, el potencial y la composición de un sistema electroactivo. Los diversos tipos de variaciones bidimensionales observadas en las diferentes técnicas, pueden visualizarse por medio de la intersección de un plano perpendicular a un determinado eje con la superficie sólida. Por ejemplo, a cualquier concentración, es

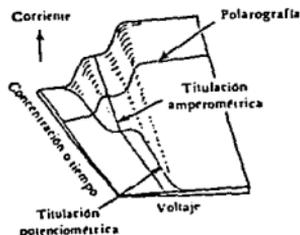
posible obtener una curva polarográfica variando el voltaje y observando la corriente. Las curvas de titulación amperométricas se obtienen observando la corriente a un voltaje constante. Un plano correspondiente a una corriente cero intersecta la superficie para producir la curva de titulación potenciométrica usual.

TABLA 2.1

Cantidad medida	Variable controlada	Nombre o descripción del método
$E = f(\phi)$	$i = 0$	Titulaciones potenciométricas.
	$i$	Titulaciones potenciométricas.
$E$	$i = 0$	1. Medición de actividades iónicas o concentraciones. 2. Potenciometría de equilibrio a cero.
$E = f(i)$	$i$	Cronopotenciometría.
Peso de la fase separada.	$i$ o $E$	Electrogravimetría.
$1/R$ (conductancia).	$E$	Medición de la concentración después de calibrar con mezclas conocidas.
$1/R$ (conductancia) = $f(\phi)$	$E$	Titulaciones conductimétricas.
$i = f(E)$	Conc.	1. Polarografía o voltametría. 2. Voltametría de remoción
$i = f(\phi)$	$E$	Titulaciones amperométricas.
Coulombs	$E$	Coulometría con potencial controlado.
	$i$	1. Coulometría a corriente constante. 2. Análisis por remoción.

Los métodos electrométricos están caracterizados por un alto grado de sensibilidad, selectividad y precisión. Los métodos altamente refinados para efectuar mediciones eléctricas permiten llevar a cabo determinaciones confiables en el intervalo de submicroamperes y microvoltios. Esto significa que la sensibilidad analítica, que está limitada principalmente por las consideraciones de ruido, se aproxima e incluso supera el nivel de  $10^{-10}$  M. Puesto que pueden analizarse fracciones de una gota, es posible llevar a cabo análisis hasta subnanogramos. La selectividad electroquímica reduce al mínimo la necesidad de separaciones previas, lo cual representa otra ventaja. Estas técnicas se prestan a controles remotos, instalaciones en líneas de proceso y sistemas automáticos.

Fig. No. 2.4



### 2.3.1 Conductimetría. (7.3.2)

El estudio del conjunto de eventos que ocurren en soluciones iónicas al ser sometidas a un campo eléctrico alterno, así como la aplicación de dicho estudio en la caracterización de los fenómenos en solución y monitoreo de especies, constituye una parte fundamental de la Electroquímica Analítica, conocida como *conductimetría*.

Así las aplicaciones de la conductimetría pueden agruparse en dos grandes áreas de estudio:

a) Estudio de los fenómenos en solución: disociación electrolítica, equilibrio químico.

b) Estudio de los sistemas de cuantificación y monitoreo de especies en solución: curvas de calibración, operaciones químicas de valoración.

Es posible generalizar los fenómenos gracias a leyes fisicoquímicas ya establecidas: la ley de Kohlrausch de la migración independiente de iones y la ley de dilución de Ostwald. El conocimiento de dichas leyes permite establecer las condiciones adecuadas de trabajo experimental.

Por otro lado, la predicción cuantitativa de los fenómenos puede llevarse a cabo gracias a que actualmente, es posible encontrar en la literatura datos de parámetros termodinámicos tales como, los valores de conductividad equivalente límite de diversos iones, tanto en solución acuosa como no acuosa. Dicha información aunada a un adecuado seguimiento de las condiciones operativas necesarias, permite correlacionar la información experimental y los principios teóricos con un buen grado de exactitud.

En general, la práctica de la conductimetría no especializada requiere de las siguientes condiciones de trabajo:

- Concentraciones bajas de los analitos. Ya que para concentraciones elevadas, se hace necesario efectuar correcciones, evaluando coeficientes de actividad. El orden de concentración es el habitualmente usado en Química Analítica.

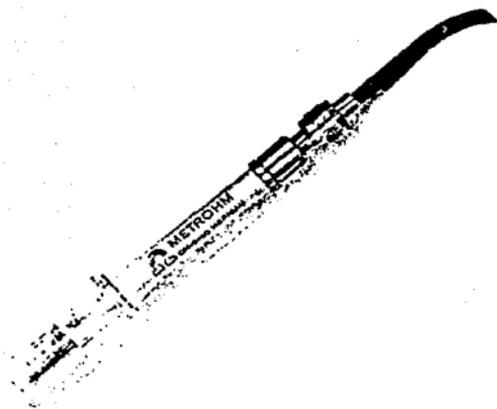
- La imposición de potencial se efectúa por medio de electrodos inatacables de posición fija. Tal imposición es alterna con una frecuencia de 60 a 1000 Hz. La imposición de un potencial alterno, evita que se verifiquen posibles reacciones electroquímicas.

- Control adecuado de la temperatura, sobre todo si se persigue la determinación de parámetros termodinámicos.

#### 2.3.1.1 Relaciones Fundamentales.

La conductimetría que se basa en el hecho de que las soluciones electrolíticas se comportan como conductores eléctricos, donde los iones en solución son los responsables del transporte de cargas. Como conductor obedece a la ley de Ohm, dicha conducción se verifica en el volumen de solución delimitado por la distancia entre dos electrodos, de posición fija (Fig. No. 2.5).

Fig. No. 2.5



La resistencia eléctrica esta dada por:

$$R = \rho(l/A) \quad \text{Ec. 2.3}$$

donde  $\rho$  es la resistividad eléctrica,  $l$  longitud entre los electrodos y  $A$  área de los electrodos. Las unidades de la resistencia están dadas en ohmios,  $\Omega$ , y la resistividad, en  $\Omega\text{cm}$ . La relación longitud/área es característica de cada arreglo de electrodos y se denomina constante de celda conductimétrica,  $k_c$ .

Se define la conductancia como el inverso de la resistencia de la disolución,  $L = (1/R)$ , y la conductividad como el inverso de la resistividad,  $\kappa = (1/\rho)$ :

$$L = (\kappa/k_c) = (1/R) \quad \text{Ec. 2.4}$$

Las unidades de la conductancia están dadas en siemens,  $S = \Omega^{-1}$ , y la conductividad, en  $S/\text{cm}$ .

La relación entre la conductividad y la concentración se define por medio de la conductividad molar o equivalente, dependiendo de las unidades usadas para la concentración, de la siguiente manera:

$$A = (\kappa/Co) \quad (Co = \text{mol/D}) \quad \text{Ec. 2.5}$$

$$\Lambda = (\alpha/N) \quad (N = eq/D) \quad \text{Ec. 2.6}$$

El equivalente en conductimetría, a diferencia del equivalente químico, sólo depende de la carga del ión.

Es conveniente expresar la concentración en mol/cm<sup>3</sup> para simplificar la expresión anterior en unidades. Considerando que 1 l = 1 dm<sup>3</sup> = 1000 cm<sup>3</sup>, puede substituirse l por 1000 cm<sup>3</sup>, quedando el análisis dimensional de la siguiente manera:

$$(S/cm)/(mol/1000cm^3) = (1000 S cm^2/mol) \quad \text{Ec. 2.7}$$

Las unidades de  $\Lambda$  quedan entonces dadas en S cm<sup>2</sup>/mol.

La relación de la resistencia eléctrica de una disolución electrolítica y la concentración del soluto iónico en solución, se establece gracias a:

$$(1/R) = L = (\Lambda C_0/1000k_c) \quad \text{Ec. 2.8}$$

De esta manera, si se mide la conductancia o la resistencia de las soluciones, es fácil calcular la conductividad de éstas por medio de la concentración y el valor de constante de celda:

$$\Lambda = (Lk_c/Co)1000 = (\alpha/Co)1000 \quad \text{Ec. 2.9}$$

### 2.3.1.2 Disociación Electrolítica.

Kohlraush demostró empíricamente que la conductividad de las soluciones de electrolitos varía linealmente con la raíz cuadrada de la concentración total del electrolito,  $Co^{1/2}$ , según:

$$\Lambda = b - mCo^{1/2} \quad \text{Ec. 2.10}$$

La pendiente  $m$  es una constante que depende de la naturaleza del electrolito, y la ordenada al origen  $b$  es un parámetro constante que representa la conductividad a dilución infinita, es decir, cuando  $C \rightarrow 0$ .

Kohlrausch también demostró que para disoluciones muy diluidas cada ión constituyente del electrolito conduce cargas de manera independiente, por lo que la conductividad molar equivalente límite puede expresarse como la suma de los valores de conductividad molar límite de cada ión.

$$M_m X_x \rightarrow mM^{x+} + xX^{m-} \quad \text{Ec. 2.11}$$

$$\Lambda^0 = m\lambda_-^0 + x\lambda_+^0 \quad \text{Ec. 2.12}$$

$\lambda^0$  = conductividades molares iónicas límite.

Usualmente, se representa la relación de Kohlrausch de la siguiente manera:

$$\Lambda = \Lambda^0 - \kappa Co^{1/2} \quad \text{Ec. 2.13}$$

Los valores de conductividad molar calculados con la ecuación de Kohlrausch son menores a los obtenidos experimentalmente, ya que no consideran los efectos de interacción ión-ión y ión-disolvente. Dicha influencia es predecible por la relación de Debye-Hückel-Onsager:

$$\Lambda = \Lambda^0 - (\mathcal{A} + \mathcal{B}\Lambda^0)Co^{1/2} \quad \text{Ec. 2.14}$$

los valores de  $\mathcal{A}$  y  $\mathcal{B}$  son constantes determinadas empíricamente.

Para disoluciones diluidas, la diferencia entre el valor calculado con la relación de Kohlrausch y la relación de Debye-Hückel-Onsager no excede del 10%.

Más aún, los valores determinados experimentalmente son mayores a los calculados con la ecuación más exacta 2.14, por lo que confundir  $\Lambda$  con  $\Lambda^0$  no implica errores muy grandes en la predicción de los valores de conductividad molar de las disoluciones electrolíticas.

Es posible, en consecuencia, proponer lo siguiente:

$$\kappa \approx (\Lambda^0 Co / 1000) = [(\kappa \lambda_+^0 + \kappa \lambda_-^0) Co] / 1000 \quad \text{Ec. 2.15}$$

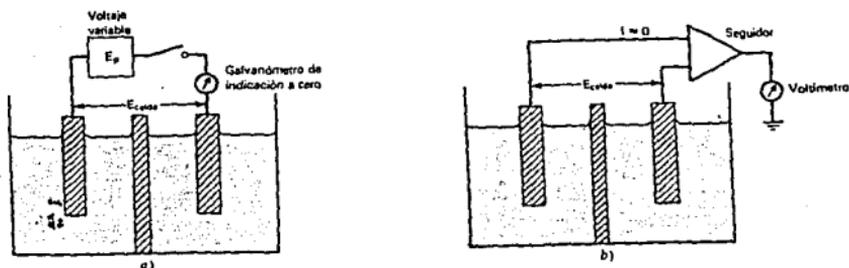
Si se conocen los valores de  $\lambda^0$  molares o equivalentes, es posible calcular el valor de la conductividad de las disoluciones electrolíticas para predecir y/o explicar los fenómenos en disolución, involucrados en los diversos sistemas de caracterización, monitoreo y medida conductimétricos.

### 2.3.2 Potenciometría. (7.2.9)

El objetivo de una medición potenciométrica es obtener información acerca de la composición de una solución mediante el potencial que aparece entre dos electrodos. La medición del potencial de la celda se determina bajo condiciones reversibles en forma termodinámica y esto implica que se debe dejar pasar el tiempo suficiente para que la celda se equilibre y que sólo se podrá extraer una corriente insignificante en el transcurso de la determinación.

La medición real carece de complicaciones y es posible que la exactitud quede dentro de aproximadamente un milivolt sin tanta dificultad. Es posible utilizar un potenciómetro o un seguidor electrónico del voltaje (Fig. No. 2.6).

Fig. No. 2.6



El potencial de un celda se expresa con la relación:

$$E = C(E_{ind} - E_{ref}) + E_{unión} \quad \text{Ec. 2.16}$$

El potencial del electrodo indicador,  $E_{ind}$ , es sensible a las condiciones químicas de la solución, mientras que el electrodo de referencia tiene un potencial fijo,  $E_{ref}$ , independiente de la solución en la celda. El potencial también incluye el potencial en la unión líquida,  $E_{unión}$ , que se representa en la interfase entre el electrólito dentro del compartimiento del electrodo de referencia y la solución externa.

Existe una diferencia fundamental entre el potencial experimental  $E$  y sus componentes principales,  $E_{ind}$  y  $E_{ref}$ , porque las dos últimas magnitudes no se pueden determinar individualmente. Esta situación surge del hecho de que dado un número cualquiera de electrodos  $N$  con ellos sólo se pueden realizar mediciones independientes  $N - 1$ . por consiguiente, los

potenciales de los electrodos individuales sólo se pueden determinar relacionándolos entre si.

La medición del potencial de un electrodo indicador apropiado se ha usado durante muchos años como método para detectar el punto de equivalencia en una gran variedad de titulaciones. Cuando se lleva a cabo una titulación potenciométrica, el interés se centra en los cambios de la fem de la celda electroquímica, a medida que se añade una solución titulante de concentración conocida a la solución del elemento analizado. Este método puede aplicarse a cualquier reacción volumétrica, para la cual se disponga de un electrodo indicador que pueda detectar la actividad de cuando menos una de las sustancias involucradas. La reproducibilidad del equilibrio no tiene tanta importancia en este caso. Los requerimientos para los electrodos de referencia son menos estrictos, sólo es necesario que la respuesta de un miembro de un par de electrodos sea sustancialmente mayor o más rápida que la del otro. Además del establecimiento del punto de equivalencia de una reacción, el trazo de una curva completa de titulación potenciométrica proporciona información adicional relativa a la muestra y a sus reacciones.

Las principales ventajas de las titulaciones potenciométricas son su aplicabilidad a soluciones turbias, fluorescentes, opacas o coloridas o cuando no se dispone de indicadores visuales adecuados. Es posible obtener una sucesión de puntos de equivalencia en la titulación de mezclas. Las titulaciones potenciométricas suelen ofrecer una mayor exactitud y precisión a expensas de un tiempo más largo y mayores dificultades. La exactitud aumenta debido a que se emplean potenciales medidos para detectar los cambios rápidos de actividad que ocurren en el punto de equivalencia de la titulación, y esta velocidad de variación de la fem suele ser considerablemente mayor que la pendiente de la respuesta que limita la precisión de la potenciometría directa. Además, el método se basa en el cambio de la fem en función del volumen de titulante y no en el valor absoluto de la fem. por consiguiente, los factores de potenciales de empalme líquido y de coeficientes de actividad tienen poco o ningún efecto.

### 2.3.2.1 pH.

#### 2.3.2.1.1 Medición del pH. (7.2.10)

La escala pH es una serie de números que expresan el grado de acidez (o alcalinidad) de una solución, en comparación con la cantidad total de ácido o base de algún material, previamente determinada por medio de una titulación alcalimétrica (o acidimétrica). Tal como lo definió Sørensen, a quien se le debe la introducción del término:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

Ec. 2.17

Nótese que está involucrado el logaritmo negativo de la concentración del ión hidrógeno, expresada en molaridad. Sin embargo, es la actividad del ión hidrógeno la que es formalmente coherente con la termodinámica de las fuerzas electromotrices de una celda electrolítica del pH y la definición de la actividad es:

$$p\text{aH} = -\log_{\text{H}} \quad \text{Ec. 2.18}$$

Ahora bien,  $[\text{H}^+]$  suelen ser las unidades más útiles para expresar la acidez de las soluciones acuosas, en donde  $f_{\pm}[\text{H}^+]$  suelen ser las unidades más útiles para expresar la acidez de las soluciones acuosas, en donde  $f_{\pm}$  es el coeficiente medio de actividad iónica. Desafortunadamente, el método establecido para la determinación experimental del pH no puede proporcionar ninguna de estas cantidades. Como consecuencia, el término pH es un símbolo matemático convencional, muy aceptado, pero carente de una validez termodinámica exacta.

### 2.3.2.1.2 Definición Operacional del pH. (7.2.10)

El valor de pH se define en una forma operacional para soluciones acuosas, según lo estipulado por Bates y Guggenheim, como sigue:

$$\text{pH} = \text{pH}_s + (E - E_s) / [(2.302RT)/F] \quad \text{Ec. 2.19}$$

En esta definición, T es la temperatura en grados Kelvin, y E y  $E_s$  son, respectivamente, la fem de una celda electroquímica de pH de diseño usual:

electrodo reversible a los iones hidrógeno	solución desconocida o solución reguladora	puente salino	electrodo de referencia
--	--	---------------	-------------------------

que contiene, primero, la solución "desconocida", y segundo, una solución patrón de referencia de pH conocido, esto es,  $\text{pH}_s$ .

### 2.3.2.1.3 Interpretación de las Mediciones de pH. (7.2.10)

La definición operacional del pH enfatiza que su determinación es esencialmente la medición de la diferencia de la fem registrada en una celda de pH, conteniendo primero un regulador de referencia y después una solución problema.

Una característica del electrodo de referencia es que permanezca constante durante el tiempo en que se hacen las mediciones de E y  $E_s$ . Por desgracia, no se considera la presencia de un potencial de empalme, cuando el patrón de referencia se reemplaza por una solución desconocida. Afortunadamente, se supone que el potencial de empalme líquido permanece constante de una medición a otra, y su valor se combina con el del electrodo de referencia. Sin embargo, a los valores de pH menores de 2 o mayores de 12, y para fuerzas iónicas mayores que 0.1, la reproducibilidad del potencial del empalme líquido se ve seriamente perjudicada y pueden resultar errores hasta de varios décimos de una unidad de pH.

### 2.3.3 Amperometría (Polarografía). (7.2.3)

Como su nombre indica, este método utiliza la determinación de las intensidades de la corriente de electrólisis.

La intensidad de la corriente es función de la concentración de las sustancias electroactivas así como del potencial. En condiciones determinadas, es posible deducir, después de un calibrado previo, la concentración de la sustancia electrolizada por la medida de su intensidad. Estas determinaciones están normalmente clasificadas bajo el nombre de "polarografía", sobre todo si se utiliza un electrodo de gota de mercurio.

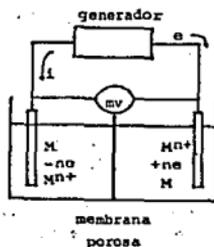
#### 2.3.3.1 Introducción a las Curvas I/E. (7.2.9)

La electroquímica estudia los fenómenos de transferencia de electrones entre una superficie conductora por lo regular metálica y una fase iónica conductora líquida no necesariamente acuosa. Esta transferencia de partícula se lleva a cabo cuando la energía que se impone a tal electrodo externamente es la adecuada para que se lleve a cabo la transferencia de electrones. Si la especie que entra en contacto con el electrodo acepta un electrón, ésta se reduce y la superficie metálica o electrodo actúa como cátodo, si ocurre lo contrario, i.e. que la especie pierde electrones donándolos al electrodo, se dice que ocurre una oxidación y el electrodo se comporta como ánodo.

Las reacciones electroquímicas ocurren de manera espontánea o no dependiendo de las características de las interfases electrodo -disolución. Las reacciones que ocurren en el ánodo y en el cátodo deben estar suficientemente alejadas para no

interferirse, se dice que la oxidación y la reducción están compartimentalizadas. La figura No. 2.7 muestra esquemáticamente tal compartimentalización.

Fig. No. 2.7



Existe una serie de variables que afectan a una reacción electroquímica como son los parámetros referentes al tipo y naturaleza de los electrodos, a la forma en que se transportan las especies del seno de la disolución a la interfase electrodo-disolución, parámetros de química en solución, etc.

En general la corriente de electrólisis se ve afectada por: la velocidad de transferencia de electrones en la interfase, la velocidad de transferencia de masa de la especie que se va a electrolizar y de las especies producto de la electrólisis y de la velocidad de reacción química acoplada a la transferencia de electrones heterogénea.

Con respecto a la transferencia de electrones se puede decir que cuando el sistema se encuentra en el potencial de equilibrio, es decir, la velocidad de transferencia de electrones en el proceso de oxidación y reducción del mismo par, es la misma:



la corriente global en consecuencia es cero.

Si se perturba el equilibrio imponiendo un potencial diferente al de equilibrio, esta sobretensión provocará que una de las velocidades se modifique aumentando una de ellas y disminuyendo la otra provocando la aparición de una corriente de electrólisis que puede ser positiva si la velocidad de oxidación predomina o bien negativa si la velocidad de reducción es la predominante. Si la sobretensión aplicada es pequeña para producir un incremento considerable de la corriente entonces el sistema se comporta como un sistema rápido:

$$\eta = E_{imp} - E^0 = \text{sobretensión} \quad \text{Ec. 2.21}$$

Imponer una sobretensión considerable para producir los efectos antes mencionados, es característico de los sistemas lentos.

La velocidad de transferencia de electrones esta determinada por algunos parámetros como el coeficiente de transferencia de carga o factor de simetría  $\alpha$ , y de la constante estándar de intercambio de electrones  $k^0$ , así como de la sobretensión  $\eta$ . Todos estos parámetros están relacionados como se muestra en las siguientes expresiones:

$$V_1 = k^0 e^{-\alpha n f \eta} \quad \text{Ec. 2.22}$$

$$V_2 = k^0 e^{(1-\alpha) n f \eta} \quad \text{Ec. 2.23}$$

donde  $f = F/RT$ .

Con respecto a la transferencia de masa puede decirse que esta se verifica por diferencia en el potencial químico de las especies y/o por diferencia en el potencial electroquímico. Las formas de transporte de masa al electrodo son por migración iónica, por difusión y por convección.

La migración iónica es el movimiento de cargas en forma de iones solvatados bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado. Las moléculas neutras no se ven afectadas por el campo. Los iones positivos se dirigen hacia el cátodo y los negativos hacia el ánodo.

La difusión es el transporte de especies en solución provocado por un gradiente osmótico, esto es un gradiente de concentración el cual provoca movimiento de materia hacia donde ésta está en menor concentración. Este gradiente se genera por la electrotransformación al electrodo generando un gradiente de concentración de la interfase electrodo-disolución hacia el seno de la disolución.

La convección es el movimiento de capas de disolución hacia el

electrodo por agitación mecánica externa. El régimen de agitación no debe ser turbulento sino laminar y constante. Las formas habituales de lograr un régimen convectivo constante y reproducible es por medio del empleo de electrodos giratorios o por goteo de mercurio.

En electroquímica analítica además de los principios expuestos anteriormente existen otros que son muy importantes en el desarrollo y diseño de las reacciones electroquímicas.

En el trazado de las curvas I/E se utilizan electrodos de pequeña superficie llamados microelectrodos para que las relaciones predichas por las ecuaciones puedan cumplirse.

Durante los fenómenos electroquímicos es necesario considerar que además de la sobretensión se establece un potencial debido a la resistencia de la disolución al paso de corriente. Este potencial,  $IR_s$ , se le conoce como "caída óhmica" el cual se evita por el uso de disoluciones iónicas concentradas, así como por el empleo del electrodo auxiliar lo más cercano posible al electrodo de trabajo.

#### 2.3.3.1.1 Condiciones Operatorias.

Para el estudio de las reacciones electroquímicas y sus reacciones químicas acopladas es necesario establecer condiciones de trabajo sistemáticas:

1) Empleo de un electrolito indiferente generalmente una sal completamente disociada en el disolvente de trabajo y que no se electroliza fácilmente.

2) Eliminación del oxígeno disuelto de manera habitual en las disoluciones si éste no es el analito en estudio, por medio de burbujeo de nitrógeno a la disolución.

3) Definición del régimen convectivo de trabajo: régimen de difusión convectiva (electrodos giratorios, polarografía), RDC, o régimen de difusión pura (voltamperometría lineal o cíclica), RDP. Esta condición es muy importante porque condiciona al parámetro de tiempo  $\tau$ .

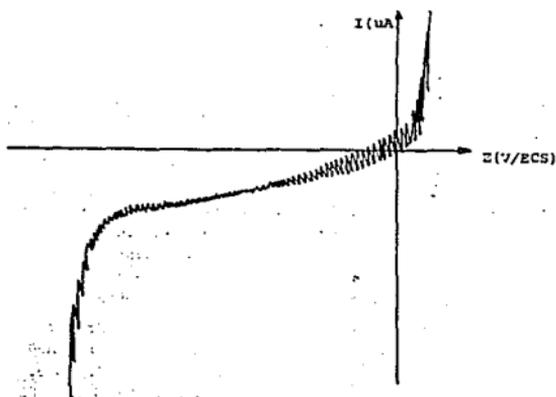
4) Empleo de microelectrodos y compartimentalización de las interfases. Esto último se logra manteniendo los microelectrodos suficientemente alejados lo cual evita el uso de membranas porosas que tienen la desventaja de introducir un potencial adicional de membrana o de unión líquida, que no es reproducible.

Una vez establecidas las condiciones experimentales de trabajo anteriores se procede a trazar la curva I/E que corresponde al dominio de electroactividad el cual es el intervalo de valores de potencial impuesto que el electrodo de trabajo adopta sin que haya corriente de electrólisis.

Este intervalo esta delimitado por una corriente de reducción muy grande y una corriente de oxidación también muy grande que corresponde a la reducción y oxidación de algún componente en gran concentración y que forma parte del medio reaccional de trabajo. Se dice que estos valores de corriente corresponden a la barrera catódica y a la barrera anódica respectivamente y no puede ocurrir ninguna reacción electroquímica a potenciales mas allá de aquellos impuestos por las barreras. Las barreras o muros anódico y catódico pueden estar dados por la reducción y/o oxidación del electrodo de trabajo, del disolvente mismo o bien por el electrolito soporte por lo que el dominio de electroactividad cambiará con la naturaleza del electrodo, del disolvente y del pH de la disolución.

En la figura No. 2.8 se muestra un dominio de electroactividad obtenido con el electrodo de  $Hg^0$  en medio neutro acuoso en RDC:

Fig. No. 2.8

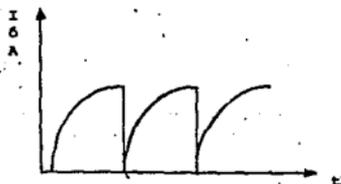


### 2.3.3.2 Polarografía Clásica. (7.2.9)

El método polarográfico fué inventado por Jaroslav Heyrovsky en 1922 y estudiado por él y sus colaboradores estableciendo sus fundamentos durante casi 15 años. La polarografía es una técnica voltamperométrica que estudia las reacciones electroquímicas que ocurren sobre un electrodo indicador de mercurio en forma de goteo (DME). El DME esta constituido por un capilar con un diámetro de aproximadamente  $5 \times 10^{-3}$  cm alimentado por un recipiente de  $Hg^0$  con una gran área a través de un tubo de caucho virgen de 20 a 50 cm por el cual fluye el líquido metálico y la razón de goteo es de 2 a 10 segundos.

La forma que toma la gota de mercurio al final del capilar es similar a un esfera que se desprende de éste cuando la tensión superficial es vencida por el peso de la gota. Debido a que la gota crece con el tiempo, la corriente de electrólisis cuando ocurre sobre este electrodo variará con el tiempo de vida de la gota (Fig. No. 2.9):

Fig. No. 2.9



El DME presenta ventajas que hacen que sea el más utilizado dentro de las técnicas electroanalíticas y que lo hace más eficiente con respecto a los electrodos sólido de Au, Pt o C, estas ventajas son:

- Renovación continúa de la superficie además de ser altamente reproducible.
- El depósito de metales no es acumulativo ya que difunde hacia dentro de la gota.
- Es un microelectrodo.
- El tiempo de goteo es ajustable según las necesidades.
- El  $H^+$  se reduce a potenciales muy negativos por lo que el dominio de la electroactividad catódica es muy amplio.

Las desventajas y limitaciones de este electrodo son las siguientes:

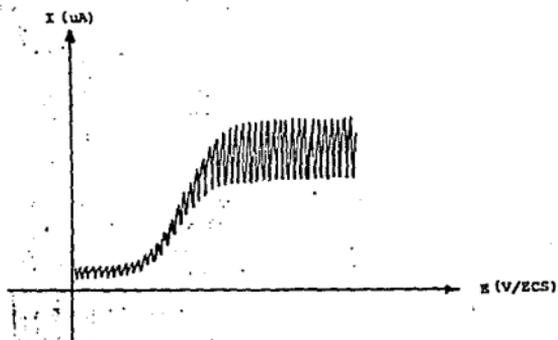
- La onda obtenida puede ser irregular por fenómenos de adsorción o de cambios en la tensión superficial.
- Se requieren velocidades de barrido de potencial muy lentos (menores a 10 mV/s).
- La sensibilidad depende de la corriente residual o de carga eléctrica capacitiva. La sensibilidad es del orden de  $10^{-6}M$  en condiciones operatorias adecuadas.

- Es posible discernir dos ondas de reducción u oxidación si ocurren por lo menos a una distancia de 300mV/ne<sup>+</sup>.

- Presente un dominio de electroactividad anódico limitado por la oxidación del Hg<sup>0</sup>.

La figura No. 2.10 muestra un registro polarográfico.

Fig. No. 2.10



La ecuación de Ilkovic, muestra las relaciones entre la corriente límite de difusión,  $i_d$ , con la concentración en solución:

$$i_d = 605nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C^* \quad (\text{a } 25^\circ\text{C}) \quad \text{Ec. 2.24}$$

donde: n = número de electrones, D = coeficiente de difusión, m = flujo de mercurio, t = tiempo de goteo, C\* = concentración en solución.

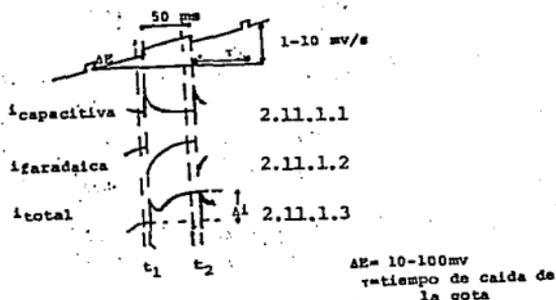
### 2.3.3.3 Polarografía Diferencial de Pulsos. (7.3.4)

Los métodos polarográficos fueron desarrollados por Baker como una extensión de sus trabajos con la polarografía de onda cuadrada, solo que estos, los métodos de pulsos, pueden ser descritos empleando conceptos de la polarografía clásica o DC y la voltamperometría de barrido lineal.

La mayor sensibilidad de la polarografía diferencial de pulsos (DPP) esta basada en el hecho de que la corriente de carga o capacitiva disminuye debido a que al final de la vida de la gota, cuando el crecimiento es mínimo, la corriente residual es pequeña y cambia lentamente con el tiempo, en tales condiciones la DPP

consiste en que se aplica un potencial en rampa como en la polarografía clásica pero se superpone un potencial adicional de la gota y a un nivel constante con respecto al potencial de base. La duración del pulso es de 5 a 100 milisegundos, dos muestras de corriente se toman durante cada gota, una antes de aplicar el pulso y la otra durante éste y antes de que la gota caiga ( $t_1$  y  $t_2$ ) respectivamente, la diferencia de corriente,  $i_2 - i_1$ , se grafica en función del potencial de base aplicado dando una corriente diferencial donde el pico máximo se encuentra cercano al potencial de media onda si la amplitud del pulso es suficientemente pequeña. La figura No. 2.11 muestra la relación entre corriente, pulso impuesto y rampa de potencial impuesto.

Fig. No. 2.11



En la figura No. 2.11.1.1 se observa que en ausencia de la corriente de electrólisis o faradaica, el resultado es la aparición de una corriente de "clavo" debido a la corriente de carga que aún decae rápidamente, cuando el potencial aplicado es suficiente para que aparezca una corriente faradaica el comportamiento se observa en la figura No. 2.11.1.2, donde se aprecia que la disminución de la corriente, da la corriente mostrada en la figura No. 2.11.1.3. Esto

explica el porqué se toman dos muestras de corriente para poder eliminar la corriente residual y aumentar la sensibilidad.

La expresión de las curvas polarográficas de reacciones rápidas esta dada por la ecuación:

$$E = E_{1/2} + 2.303(RT/nF) \log[(i_1 - D)/D] \quad \text{Ec. 2.25}$$

que al ser diferenciada y relacionándola con la ecuación de Cotrell que expresa la relación de  $i_1$ , se obtiene la siguiente expresión:

$$\Delta i = Cn^2 F^2 / RT \text{ACC} - \Delta E \left[ D_0 / \pi t_m \right]^{1/2} [P / (1+P)^2] \quad \text{Ec. 2.26}$$

donde  $P = e^{(nF/RT)(E-E_{1/2})}$

$t_m$  = intervalo entre aplicación del pulso y la medida de la corriente.

$D_0$  = coeficiente de difusión.

La expresión anterior es válida únicamente para valores de amplitud pequeña,  $\Delta E < RT/nF$ , y la ecuación para todas las amplitudes queda:

$$\Delta i = nFAC(D/\pi t_m)^{1/2} (P_A \sigma^2 - P_A / \sigma + P_A \sigma^2 + P_A + P_A^2 \sigma) \quad \text{Ec. 2.27}$$

donde:

$$P_A = e^{((E_1 - E_{1/2}) - E_1/2)}$$

$$\sigma = e^{nF/RT(E_2 - E_1/2)}$$

$E_1$  = potencial donde  $i_1$  es medida.

$E_2$  = potencial donde  $i_2$  es medida.

cuando  $P_A = 1$  entonces  $\Delta i$  es máximo y la expresión para la corriente de pico máximo es:

$$(\Delta i)_{\text{máx}} = nFAC(D/\pi t_m)^{1/2} (\sigma - 1/\sigma + 1) \quad \text{Ec. 2.28}$$

observamos que a mayor amplitud del pulso la  $\Delta i_{\text{máx}}$  aumenta pero también hace que la anchura del pico aumente, por lo tanto la resolución será menor, además se muestra que  $\Delta i_{\text{máx}}$  es lineal con C.

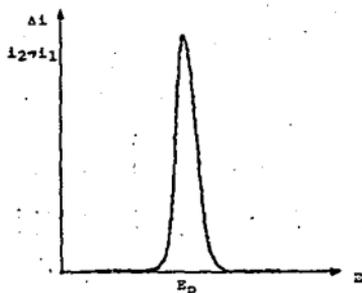
El potencial de pico se ve afectado por la amplitud del pico alejándose del potencial de media onda en  $\Delta E$  grandes por la siguiente relación:

$$E_p = E_{1/2} - \Delta E$$

Ec. 2.29

El área de la gota afecta proporcionalmente a la diferencial de corriente. Debido a que se trabaja a concentraciones menores a  $10^{-5}M$ , la concentración del electrolito soporte puede ser de una concentración hasta milimolar siempre y cuando se utilicen 3 electrodos. Por lo que respecta a la adición de un supresor de máximos polarográficos puede ocurrir que éste haga decrecer la corriente y además que se afecte la corriente de carga de tal manera que algunos sistemas que son rápidos ya no lo sean. La figura No. 2.12 muestra un gráfico típico de DPP.

Fig. No. 2.12



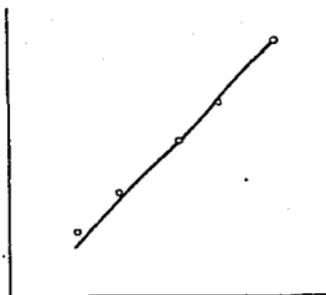
#### 2.4 Métodos Matemáticos. (7.2.2)

Los métodos matemáticos nos permiten generar ecuaciones que representan el comportamiento de los resultados experimentales obtenidos, además de que las ecuaciones generadas incluyen valores de constantes ya determinadas.

##### 2.5.1 Método de Mínimos Cuadrados.

Este método nos permite describir resultados con un comportamiento lineal. la figura No. 2.13 es típica de este comportamiento:

Fig. No. 2.13



La ecuación 2.30 es la que describe este tipo de comportamiento:

$$Y = mX + b$$

Ec. 2.30

##### 2.4.2 Método de Gran. (7.1.14)

Este método permite determinar el punto de equivalencia de titulaciones, ácido-base, redox, etc., a partir de los datos experimentales y valores de constantes.

En esta tesis se va a emplear este método para evaluar el pKs' del  $\text{CuS}$ .

TABLA DE VARIACION DE ESPECIES

	$\text{Cu}^{2+}$	+	$\text{S}^{2-}$	$\leftrightarrow$	$\text{CuS}\downarrow$
in.	CoVo				
agr.			$\nu\text{Cs}$		
a. p. e.	CoVo- $\nu\text{Cs}$		$\%$		$\nu\text{Cs}$

De la tabla de variación de especies antes del punto de equivalencia se tiene la siguiente reacción:



de la cual se genera la siguiente ecuación:

$$(\text{VI} + \nu)\text{MH}^2 = \left( \frac{(\text{Cl} \cdot \text{Vi} \cdot \text{K}_1 \cdot \text{K}_{\alpha 1})}{\text{K}_s} \right) - \left( \frac{(\text{Cs} \cdot \text{K}_1 \cdot \text{K}_{\alpha 1})}{\text{K}_s} \right) \cdot \nu \quad \text{Ec. 2.31}$$

como observamos tiene la forma de una línea recta y empleando el método de mínimos cuadrados se obtienen ecuaciones de la forma de la ecuación 2.29 y tanto de la pendiente como de la ordenada al origen se evalúa el  $\text{pK}_s'$ .

## 2.5 Estudio de Equilibrios Generalizados.

En esta parte se muestran las gráficas obtenidas del estudio teórico secuencial previo al trabajo experimental, ya que nos permitió seleccionar medios reaccionales, además de conocer los eventos reaccionales que se estaban llevando a cabo.

También se muestra la gráfica de  $\text{pK}_s'$  vs. I (fuerza iónica), para ver como varía este valor.

Fig. No. 2.14

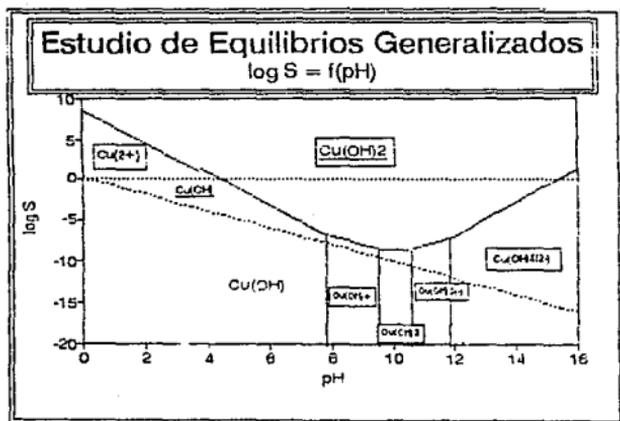


Fig. No. 2.15

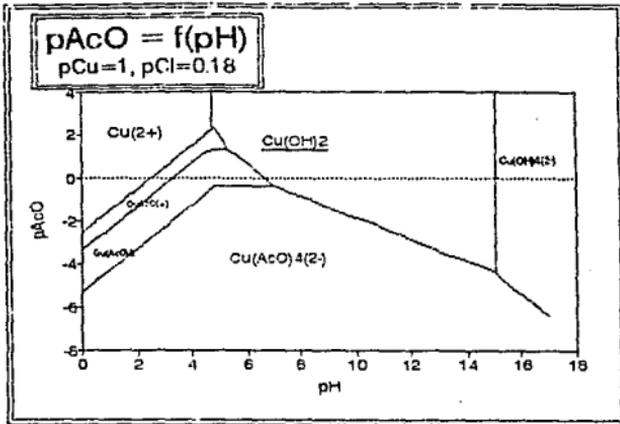


Fig. No. 2.16

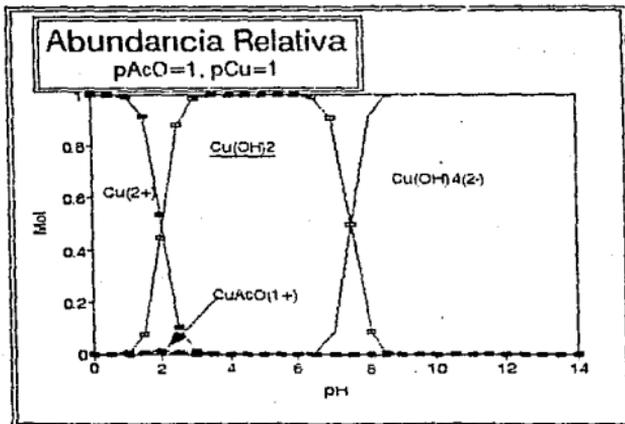


Fig. No. 2.17

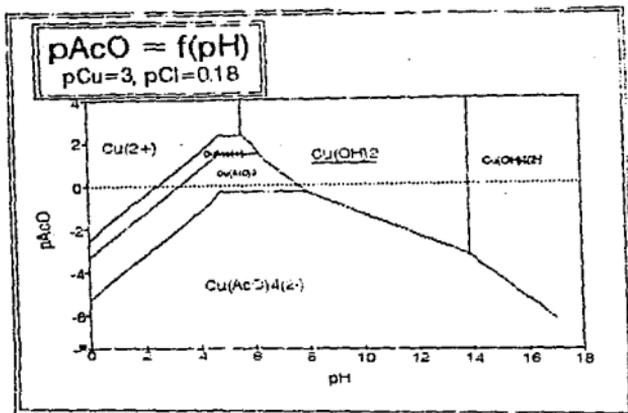


Fig. No. 2.18

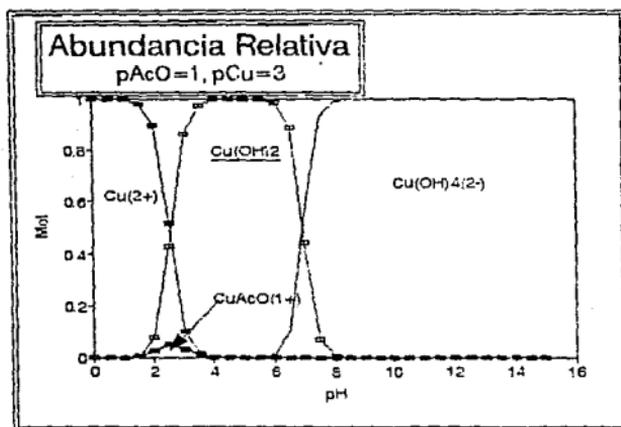


Fig. No. 2.19

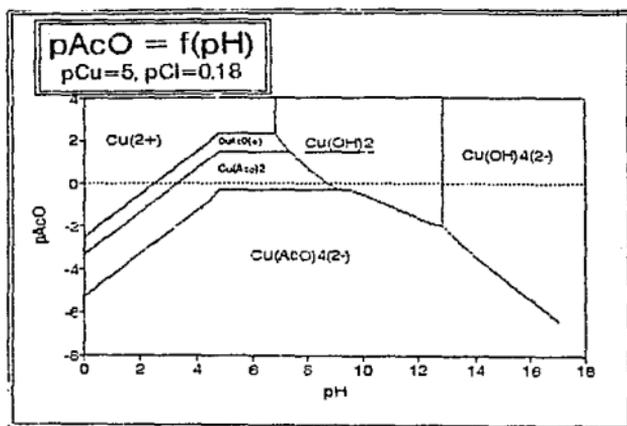


Fig. No. 2.20

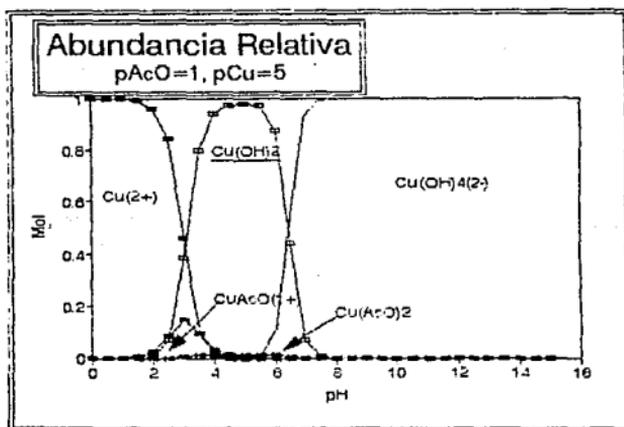


Fig. No. 2.21

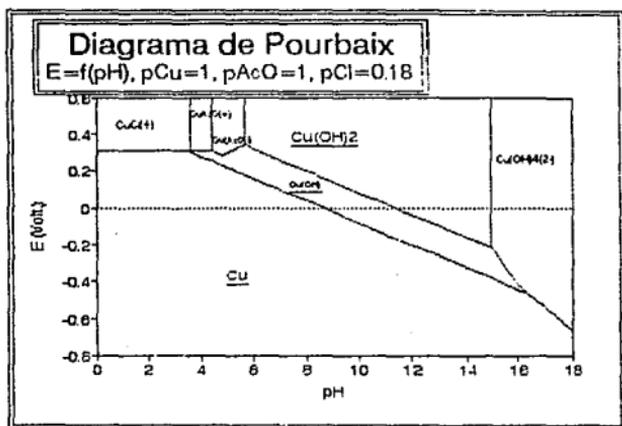


Fig. No. 2.22

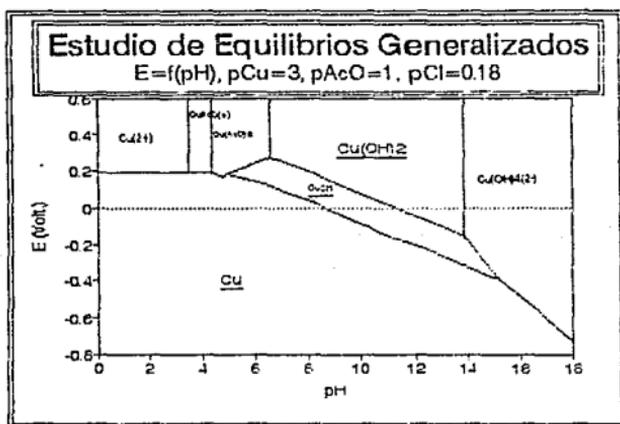


Fig. No. 2.23

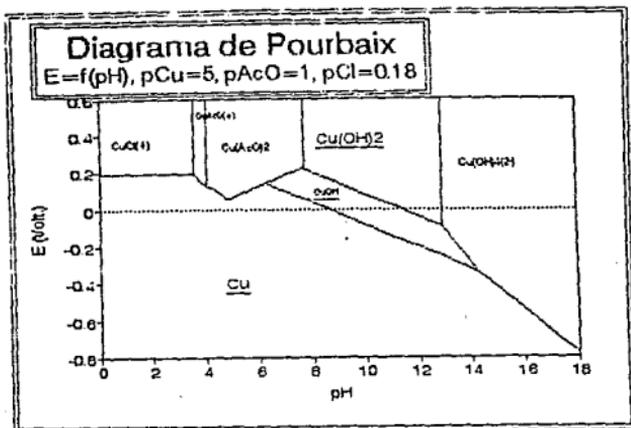


Fig. No. 2.24

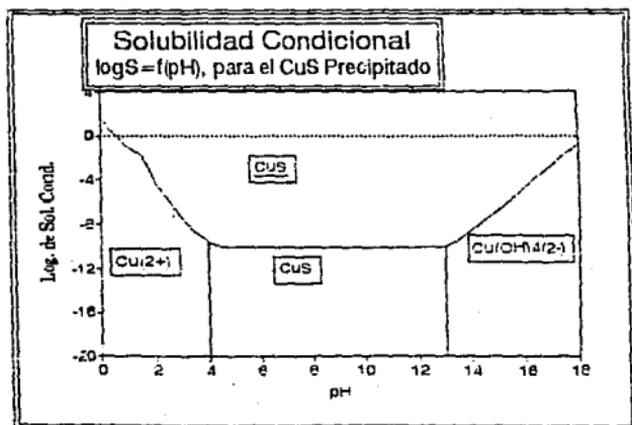


Fig. No. 2.25

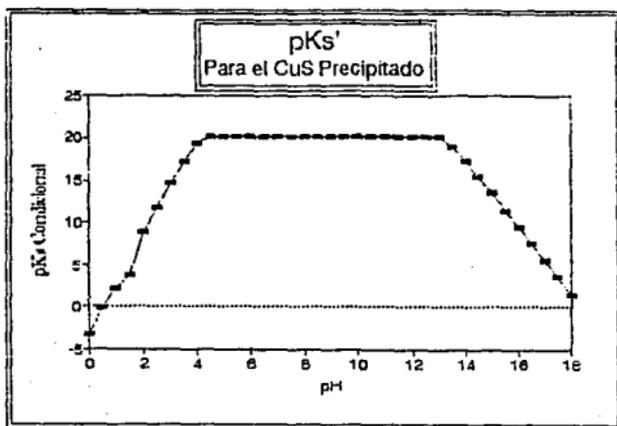
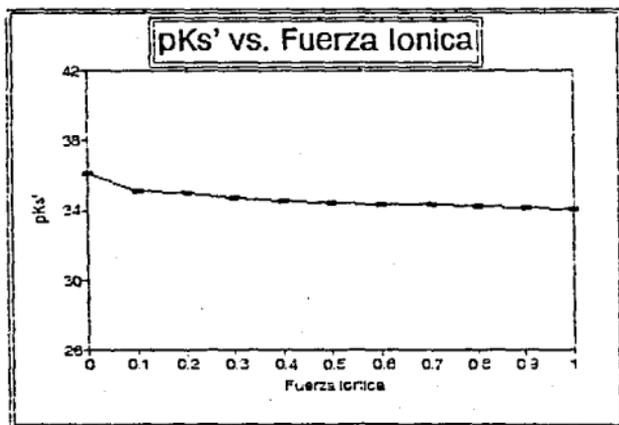


Fig. No. 2.26



### 3.0 PARTE EXPERIMENTAL.

#### 3.1 Estrategia Experimental.

Las metodologías analíticas y electroquímicas que se proponen para determinar el pKs' del  $\text{CuS}$  son las siguientes:

- a) Conductimetría.
- b) Potenciometría.
- c) Polarografía.

1) Clásica (Régimen de difusión convectiva, tiempo ventana 3 seg.).

2) Diferencial de Pulsos (Régimen de difusión convectiva, tiempo ventana 1 seg.).

Estas metodologías van a generar diferentes formas de evaluar el pKs' dependiendo de las variables experimentales que se tienen en cada una de ellas.

#### 3.2 Reactivos.

##### 3.2.1. Sustancias Puras.

- 10 litros de agua desionizada.
- 1 tanque con  $\text{N}_2$ .

##### 3.2.2 Disoluciones.

- 500 ml. de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0.0925 M.
- 500 ml. de  $\text{Na}_2\text{S}$  0.0989 M.
- 2 litros de buffer de acetatos 0.1 M,  $\mu = 0.7$  y  $\text{pH} = 4.5$ .
- 20 ml. de Tritón - X al 1%.
- 100 ml. de  $\text{KCl}$  0.01 N.
- 500 ml. de  $\text{KNO}_3$  1 M.
- 10 ml. de buffer  $\text{pH} = 7$ .
- 10 ml. de buffer  $\text{pH} = 4$ .

### 3.3 Material.

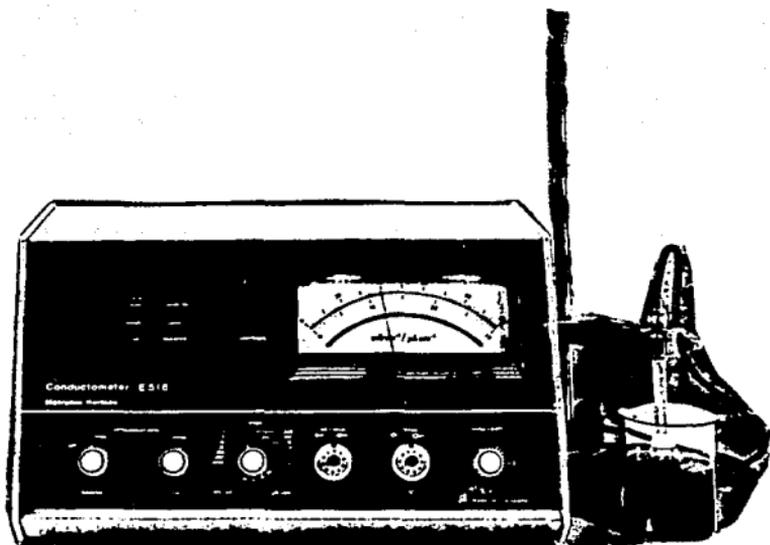
- 5 vasos de precipitado de 50 ml.
- 2 pipetas volumétricas de 2 ml.
- 3 pipetas volumétricas de 5 ml.
- 1 pipeta volumétrica de 25 ml.
- 1 propieta.
- 1 micropipeta automática Eppendorf de 0.1 ml.
- 1 micropipeta automática Eppendorf de 0.1 ml. (graduable).
- 3 puntas para micropipeta automática Eppendorf.
- 5 tubos de ensaye de 100 ml. con tapón.
- 5 celdas de vidrio para polarografía.
- 1 bureta graduada de 25 ml.
- 2 pinzas de tres dedos con nuez.
- 1 soporte universal.
- 1 termómetro.

### 3.4 Conductimetría.

#### 3.4.1 Equipo (Fig. No. 3.1).

- Conductometer E 518 (marca Metrohm Herisau).
- Celda para el conductímetro (constante de celda  $0.45 \text{ cm}^{-1}$ ).
- 1 agitador y barra magnéticos.

Fig. No. 3.1



### 3.4.2 Procedimiento Experimental.

#### 3.4.2.1 Calibración del Aparato.

Se conectó el conductímetro y se dejó calentar durante diez minutos. Una vez hecho, se conectó la celda al conductímetro y con la perilla de constante de celda, se indicó el valor de ésta.

En un vaso de precipitado se colocaron 25 ml. de disolución de KCl 0.01 N, se midió la temperatura de ésta e introdujo la celda, junto al aparato hay una tabla de temperatura en grados centígrados y conductividad del KCl 0.01 N, a la temperatura de trabajo, con el botón correspondiente se ajustó la conductividad,

y se colocó inmediatamente el seguro (Tabla 3.1). Se sacó la celda de la disolución se enjuagó con agua desionizada y se secó.

TABLA 3.1

Conductividad Especifica del KCl 0.01 N a Diferentes Valores de Temperatura.	
Temperatura, en °C	Conductividad Especifica (cmhos/cm)
18	0.001225
19	0.001251
20	0.001278
21	0.001305
22	0.001332
23	0.001359
24	0.001386
25	0.001413
26	0.001441
27	0.001468
28	0.001496
29	0.001524

#### 3.4.2.2 Reacción $(\text{Cu}^{\text{II}}) + (\text{S}^{\text{-II}}) \leftrightarrow \text{CuS} \downarrow$ .

En un vaso de precipitado se colocaron 2 ml. de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0.0925 M, y 23 ml. de agua desionizada, se introdujeron al vaso una barra magnética, la celda del conductímetro y un termómetro.

En una bureta de 25 ml. se colocó  $\text{Na}_2\text{S}$  0.0969 M, se

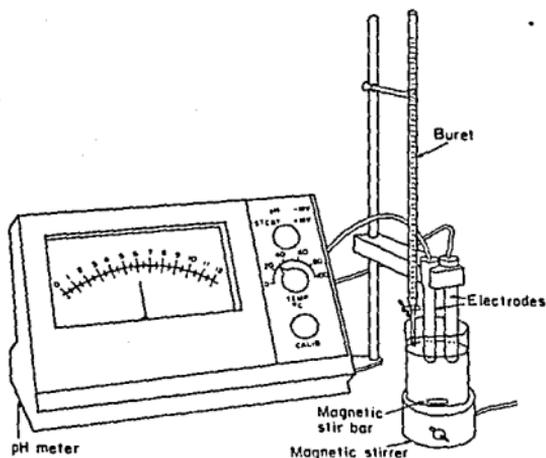
hicieron adiciones de 0.2 en 0.2 ml. hasta 4 ml., en cada adición se midió la conductividad y la temperatura. El experimento se realizó por quintuplicado.

### 3.5 Potenciometría.

#### 3.5.1 Equipo (Fig. No. 3.2).

- pH Meter Model LSX (marca Sargent - Welch).
- Electrodo combinado de vidrio (marca Ultra ión).
- 1 agitador y barra magnéticos.

Fig. No. 3.2



#### 3.5.2 Procedimiento Experimental.

##### 3.5.2.1 Calibración del Aparato.

Se conectó el potenciómetro, y el electrodo combinado de vidrio a éste, se enjuagó con agua desionizada, se introdujo en

el buffer de pH = 7, se encendió el potenciómetro, y ajustó el pH con el botón "inter sept". se apaga, se saca el electrodo y se enjuagua, se repitió lo anterior pero ahora con el buffer pH = 4, utilizando el botón "slope".

### 3.5.2.2 Reacción $(\text{Cu}^{\text{II}}) + (\text{S}^{\text{-II}}) \leftrightarrow \text{CuS} \downarrow$ .

#### 1) Fuerza Iónica Cero.

En un vaso de precipitado colocaron 2 ml. de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0.0925 M y 23 ml. de agua desionizada, se introdujeron al vaso una barra magnética, el electrodo combinado de vidrio y un termómetro.

En una bureta de 25 ml. se colocó  $\text{Na}_2\text{S}$  0.0969 M, y se hicieron adiciones de 0.2 en 0.2 ml. hasta 4 ml., en cada adición se midió el pH. Los experimentos se hicieron por quintuplicado.

#### 2) Diversos Valores de Fuerza Iónica.

Para este experimento fué necesario, preparar las disoluciones como se indica en la Tabla 3.2:

TABLA 3.2

Fuerza Iónica	ml. de $\text{KNO}_3$ 1 M	ml. de $\text{H}_2\text{O}$ desionizada
0.1	2.3	20.7
0.2	4.6	18.4
0.3	6.9	16.1
0.4	9.2	13.8
0.5	11.5	11.5
0.6	13.8	9.2
0.7	16.1	6.9
0.8	18.4	4.6
0.9	20.7	2.3
1.0	23.0	0.0

TODAS con 2 ml. de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0.0925 M

Para cada una de las fuerzas iónicas, se hicieron los experimentos por quintuplicado, se introdujeron al vaso de trabajo una barra magnética, el electrodo combinado de vidrio y un termómetro.

En una bureta de 25 ml. se colocó  $\text{Na}_2\text{S}$  0.0959 M. se hicieron adiciones de 0.2 en 0.2 ml. hasta 4 ml., en cada adición se midió el pH y la temperatura.

### 3.6 Polarografía.

#### 3.6.1 Clásica.

##### 3.6.1.1 Equipo (Fig. No. 3.3).

- Polarógrafo y graficador F 626 Polarecord (marca Metrohm, Fig. 3.4).

- Celda de electrólisis 653 VA Stand (marca Metrohm, Fig. 3.5).

- 6.1248.020 Multi Mode Electrode (electrodo de gota pendiente de mercurio (electrodo de trabajo) marca Metrohm, Fig. 3.6).

- Electrodo de carbono vítreo (electrodo auxiliar, marca Metrohm, Fig. 3.7).

- Celda contenedora de vidrio (electrodo de referencia, marca Metrohm, Fig. 3.7).

Fig. No. 3.3



Fig. No. 3.4

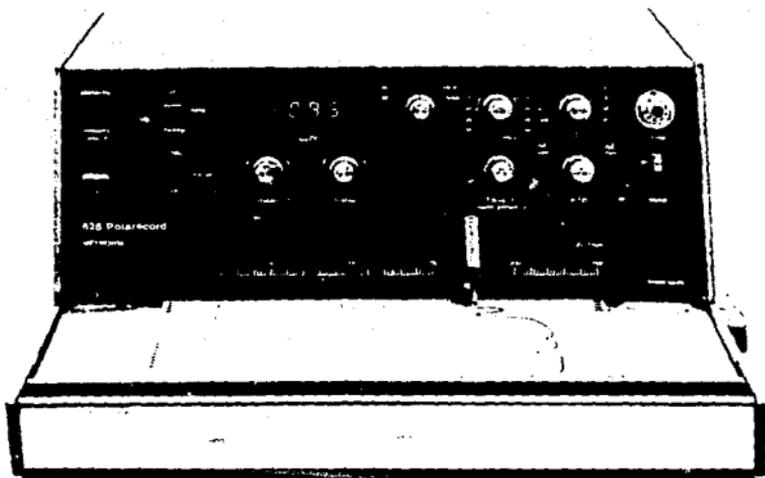


Fig. No. 3.5

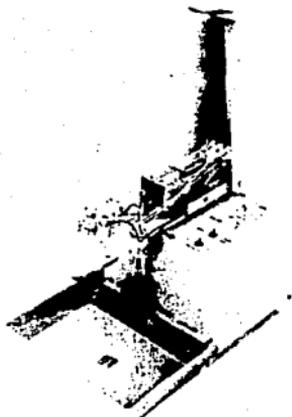


Fig. No. 3.6



Fig. No. 3.7



### 3.6.1.2 Procedimiento Experimental.

#### 3.6.1.2.1 Reacción $(Cu^{II}) + (S^{II}) \leftrightarrow CuS \downarrow$ .

En una celda para polarografía se colocaron 25 ml. de electrolito soporte (solución buffer de acetatos 0.1 M, pH = 4.5 y  $I = 0.7$ ), se introdujeron el electrodo de trabajo, auxiliar y el de referencia, se burbujeó durante 15 minutos nitrógeno (para eliminar el oxígeno de la solución).

Terminado el burbujeo se trazó el polarograma para indentificar la barrera anódica y la barrera catódica (dominio de electroactividad).

Identificadas las barreras, se adicionaron a la solución 1 ml. de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0.0925 M (se elimina el oxígeno de la solución), y se trazó el polarograma, se hicieron dos adiciones más de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  y para cada una se corrieron los polarogramas. Terminadas las adiciones de cobre, a la disolución se le adicionaron de 0.5 en 0.5 ml. hasta 6 ml. de  $\text{Na}_2\text{S}$  0.0969 M, a cada adición se le trazó su polarograma. El experimento se realizó por quintuplicado.

### 3.6.2 Diferencial de Pulsos.

#### 3.6.2.1. Equipo.

- EL MISMO QUE PARA POLAROGRAFIA CLASICA.

#### 3.6.2.2 Procedimiento Experimental.

##### 3.6.2.2.1 Reacción $(\text{Cu}^{\text{II}}) + (\text{S}^{\text{II}}) \leftrightarrow \text{CuS}$ .

En una celda para polarografía se colocaron 25 ml. de electrolito soporte, se introdujeron el electrodo de trabajo, el auxiliar y el de referencia, se burbujeeó durante 15 minutos nitrógeno.

Terminado el burbujeeo se trazó el polarograma del dominio de electroactividad, una vez identificado éste se adicionaron de 0.01 ml. en 0.01 ml. hasta 0.1ml. de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0.0925 M (se elimina el oxígeno de la solución), a cada adición se le trazó su polarograma. Terminadas las adiciones de cobre, a la disolución se le agregaron de 0.01 ml. en 0.01 ml. hasta 0.2 ml. de  $\text{Na}_2\text{S}$  0.0969 M, a cada adición se le trazó su polarograma. El experimento se realizó por quintuplicado.

##### 3.6.2.2.2 Adiciones Estándar.

Se numeraron los tubos de ensaye y en cada uno de ellos se colocaron 21 ml. de la disolución buffer de acetatos 0.1 M, pH = 4.5 y  $\mu = 0.7$ , 2 ml. de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0.0925 M y 2 ml. de  $\text{Na}_2\text{S}$  0.0969 M, se agitaron y dejaron reposar 1 día.

Pasado el día de reposo, en una celda para polarografía se colocaron 25 ml. de electrolito soporte, se le introdujeron el electrodo de trabajo, el auxiliar y el de referencia, y se le burbujeeó durante 15 minutos nitrógeno, después del tubo No. 1 se tomaron 5 ml. de sobrenadante y se le trazó su polarograma, a esta disolución se le van adicionando de 0.02 ml. en 0.02 ml. de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0.0925 M, a cada adición se le trazó su polarograma. Este procedimiento se realizó para cada uno de los tubos.

#### 4.0 RESULTADOS.

##### 4.1 Conductimetría.

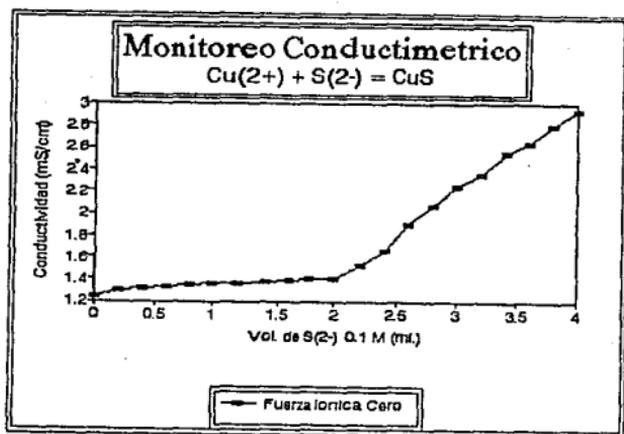
##### 4.1.1 Reacción $(\text{Cu}^{\text{II}}) + (\text{S}^{\text{II}}) \leftrightarrow \text{CuS} \downarrow$ .

En la tabla 4.1 se dan los resultados del monitoreo conductimétrico, y en la Fig. No. 4.1 el gráfico que originan éstos.

TABLA 4.1

Reacción No. 2	
Vol. de SC-2) 0.0989 M (ml.)	Conductividad (mS/cm)
0.0	1.24
0.2	1.30
0.4	1.31
0.6	1.32
0.8	1.34
1.0	1.35
1.2	1.36
1.4	1.37
1.6	1.39
1.8	1.41
2.0	1.41
2.2	1.53
2.4	1.66
2.6	1.90
2.8	2.07
3.0	2.25
3.2	2.35
3.4	2.55
3.6	2.65
3.8	2.80
4.0	2.95

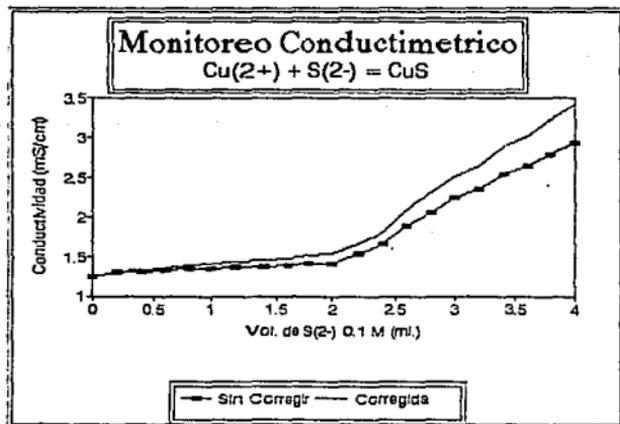
Fig. No. 4.1



#### 4.1.2 Tratamiento de Resultados.

Los valores obtenidos de conductividad se corrigen por el efecto de dilución, Fig. No. 4.2.

Fig. No. 4.2



#### 4.1.3 Evaluación del pKs'.

Tabla de Variación de Especies.					
	$(\text{Cu}^{\text{II}}) + (\text{S}^{\text{II}}) \leftrightarrow \text{CuS} \downarrow + 2\text{NO}_3^- + 2\text{Na}^+$				
in.	CoVo			2CoVo	
agr.		vCs			
a. p. e.	CoVo-vCs	$\epsilon_1$		2CoVo	2vCs
p. e.	$\sigma'$	$\sigma'$		2CoVo	2CoVo
d. p. e.	$\epsilon_2$	vCs-CoVo		2CoVo	2vCs

Para evaluar el pKs' del  $\text{CuS} \downarrow$  fue necesario a partir de la tabla de variación de especies, generar las ecuaciones de Kohlrausch:

Inicio

$$K = 2\text{Co}\Lambda_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}^{\circ} \quad \text{Ec. 4.1}$$

A. P. E.

$$K = 2\text{Co}\Lambda_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}^{\circ} + (v/Vi+v)(2\text{Cs}(\lambda_{\text{Na}^{(+)}} - \lambda_{\text{Cu}^{(2+)}})) \quad \text{Ec. 4.2}$$

P. E.

$$K = 2\sigma'\Lambda_{\text{CuS}}^{\circ} + 2\text{Co}\Lambda_{\text{NaNO}_3}^{\circ} \quad \text{Ec. 4.3}$$

D. P. E.

$$K = 2\text{Co}(\lambda_{\text{NO}_3^{(-)}} - \lambda_{\text{S}^{(2-)}}) + (v/Vi+v)2\text{Cs}\Lambda_{\text{NaNO}_3}^{\circ} \quad \text{Ec. 4.4}$$

Se observa que las ecuaciones 4.2 y 4.4, tienen la forma de rectas ( $y = a + xb$ ), utilizando el método de mínimos cuadrados se generan las rectas para antes y después del punto de equivalencia (Ec. 4.5 y Ec. 4.6, Reacción No. 2).

$$K = 1.2689 + 0.1265(v/Vi+v) \quad \text{Ec. 4.5}$$

$$K = -0.4394 + 0.9319(v/Vi+v) \quad \text{Ec. 4.6}$$

Posteriormente se evalúan los valores experimentales de  $\Lambda^{\circ}_{\text{cus}}$  y  $\Lambda^{\circ}_{\text{NaNO}_3}$ , empleando las siguientes ecuaciones:

$$\Lambda^{\circ} = ((a_1 + ((Co/Cs)mb_1))/2Co) \quad \text{Ec. 4.7}$$

$$\Lambda^{\circ} = ((a_1 - a_2)/2Co) \quad \text{Ec. 4.8}$$

donde:  $a_1$  es la ordenada al origen de la Ec. 4.2.

$b_1$  es la pendiente de la Ec. 4.2.

$a_2$  es la ordenada al origen de la Ec. 4.4.

Co es la concentración inicial de Cu(II) (7.4 mM).

Cs es la concentración analítica del S(-II) (0.0969 M).

En la tabla 4.2 se dan los valores de  $\Lambda^{\circ}_{\text{NaNO}_3}$  y  $\Lambda^{\circ}_{\text{cus}}$ .

TABLA 4.2

Reacción No.	$\Lambda^{\circ}_{\text{NaNO}_3}$ (mS cm <sup>2</sup> /mol)	$\Lambda^{\circ}_{\text{cus}}$ (mS cm <sup>2</sup> /mol)
1	72,778.30	103,988.52
2	85,974.87	115,421.22
3	82,845.22	118,547.90
4	83,441.94	119,229.05
5	83,880.63	107,118.51

De la ecuación 4.3 se genera la siguiente ecuación:

$$\phi' = ((K - 2Co\Lambda^{\circ}_{\text{NaNO}_3})/2\Lambda^{\circ}_{\text{cus}}) \quad \text{Ec. 4.9}$$

Con la cual se evaluó el valor de  $\phi'$  (solubilidad condicional) y el  $pKs'$ , ya que sabemos:

$$Ks' = (\phi')^2 \quad \text{Ec. 4.10}$$

$$-\log(Ks') = pKs' \quad \text{Ec. 4.11}$$

En la tabla 4.3 se dan los resultados para cada una de las reacciones y el valor promedio de  $pK_s'$ .

TABLA 4.3

Reacción No.	$pK_s'$
1	11.96
2	11.93
3	11.90
4	12.06
5	11.58
Promedio	11.89

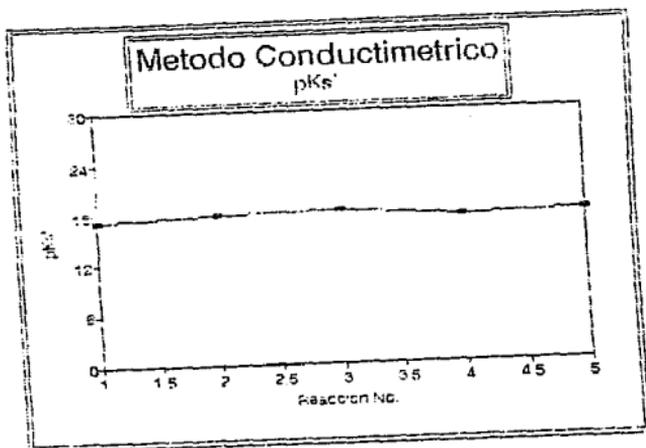
Los valores de  $pK_s'$  de la tabla 4.3, están condicionados también por el pH (al punto de equivalencia) del medio reaccional, por lo tanto estos valores se corrigen, pues los valores al punto de equivalencia de  $\log \alpha_{Cu(OH)_x}$  y  $\log \alpha_{S(OH)_x}$  se conocen (estos valores se calcularán tomando en cuenta los complejos hidróxido del cobre(II+)) y las formas protonadas del  $S(II-))$ , en la tabla 4.4 se dan los valores de  $\log \alpha_{Cu(OH)_x}$ ,  $\log \alpha_{S(OH)_x}$  y el  $pK_s'$  corregido y promedio.

TABLA 4.4

Reacción No.	$\log \alpha_{Cu(OH)_x}$	$\log \alpha_{S(OH)_x}$	$pK_s'$
1	1.42	3.90	17.28
2	2.94	2.90	17.77
3	0.08	6.21	18.19
4	1.42	3.90	17.38
5	0.08	6.21	17.87
Promedio	1.19	4.83	17.70

La Fig. No. 4.3 muestra la gráfica pKs' vs. Reacción No.

Fig. No. 4.3



#### 4.2 Potenciometria.

4.2.1 Reacción  $(\text{Cu}^{\text{II}}) + (\text{S}^{\text{-II}}) \leftrightarrow \text{CuS} \downarrow$  a Diferentes Valores de Fuerza Iónica.

Dado que fuerón muchos valores de fuerza iónica trabajados sólo se presentan resultados de los valores de fuerza iónica par. Las figuras números 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 y 4.9 muestran las gráficas de pH vs. vol. de  $\text{SC}2 \rightarrow 0.0969 \text{ M (ml.)}$ .

Fig. No. 4.4

Fuerza Iónica 0.0, Reacción No. 1

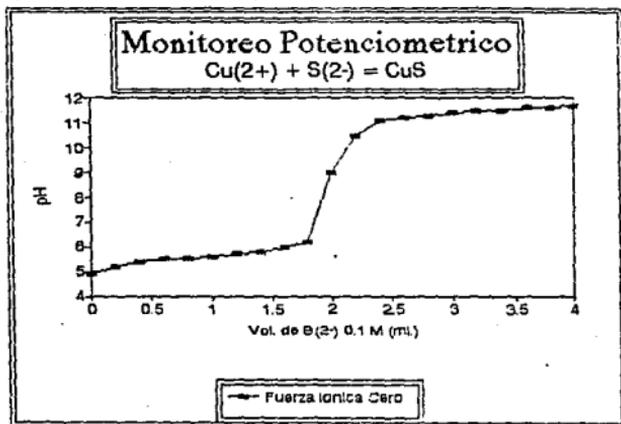


Fig. No. 4.5

Fuerza Iónica 0.2, Reacción No. 4

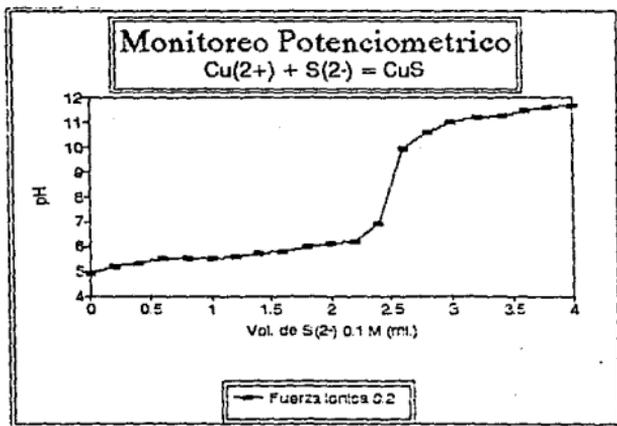


Fig. No. 4.6

Fuerza Iónica 0.4, Reacción No. 3

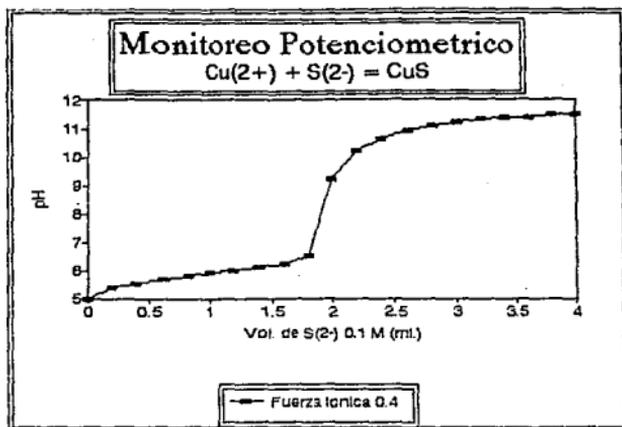


Fig. No. 4.7

Fuerza Iónica 0.6, Reacción No. 4

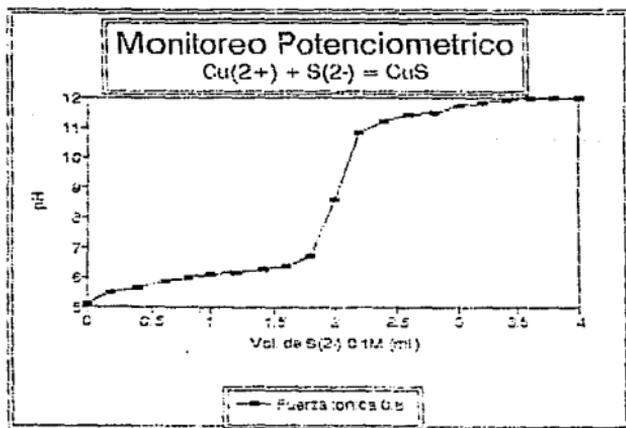


Fig. No. 4.8

Fuerza Iónica 0.8, Reacción No. 5

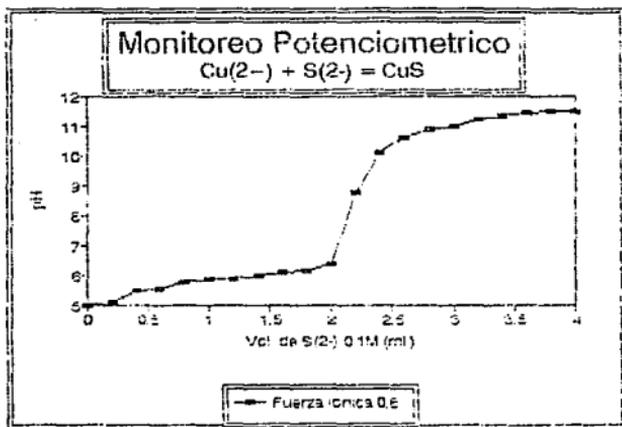
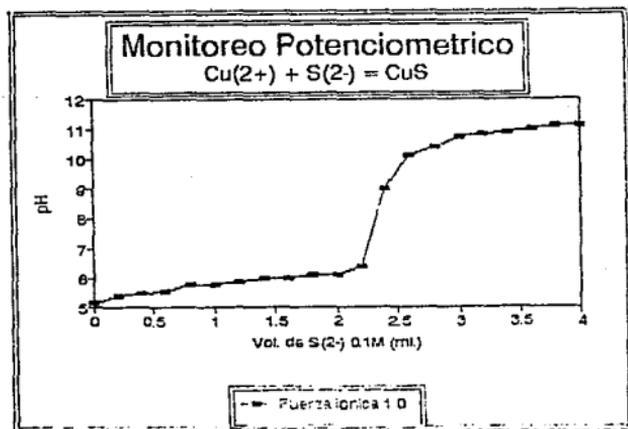


Fig. No. 4.9

Fuerza Iónica 1.0, Reacción No. 4



#### 4.2.2 Tratamiento de Resultados.

Tabla de Variación de Especies.					
	$(\text{Cu}^{II}) + (\text{S}^{-II}) \leftrightarrow \text{CuS} \downarrow + 2\text{NO}_3^- + 2\text{Na}^+$				
in.	CoVo			2CoVo	
agr.		vCs			
a. p. e.	CoVo-vCs	$\epsilon_1$		2CoVo	2vCs
p. e.	$\sigma'$	$\sigma'$		2CoVo	2CoVo
d. p. e.	$\epsilon_2$	vCs-CoVo		2CoVo	2vCs

De la tabla de variación de especies y las constantes termodinámicas conocidas, se genera la ecuación del método de GRAN para los valores de pH y el volumen agregado antes del punto de equivalencia:

$$(V_i + v) * H^2 = ((C_o * V_o * K_1 * K_{a1}) / K_s) - (((C_s * K_1 * K_{a1}) / K_s) * v) \quad \text{Ec. 4.12}$$

donde:

- C<sub>i</sub>, volumen inicial de disolución de reacción, (25 ml.).
- V<sub>o</sub>, volumen de disolución de Cu(II).
- C<sub>o</sub>, la concentración de la disolución de Cu(II), (0.0925 MD).
- K<sub>1</sub>, la constante de acidez del agua.
- K<sub>a1</sub>, la constante de acidez de HS.
- K<sub>s</sub> el producto de solubilidad del CuS↓.
- v, el volumen agregado de S(2-), en litros.
- C<sub>s</sub>, la concentración analítica de S(2-), (0.0969 MD).

Las figuras números 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 y 4.15 muestran las gráficas  $(V_i + v) * H^2$  vs. Vol. de S(2-) 0.0969 M (Lt.), que se generan de los resultados experimentales.

Fig. No. 4.10

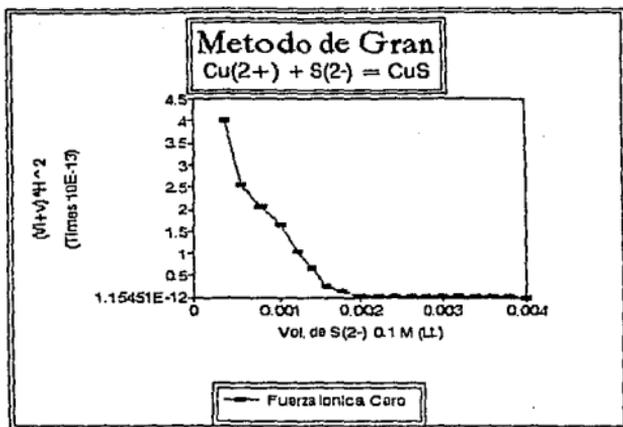


Fig. No. 4.11

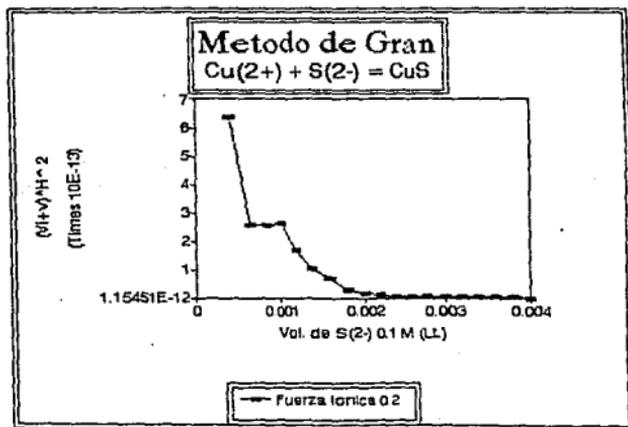


Fig. No. 4.12

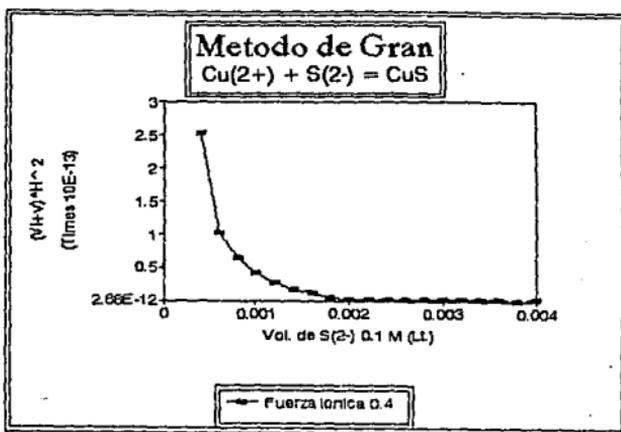


Fig. No. 4.13

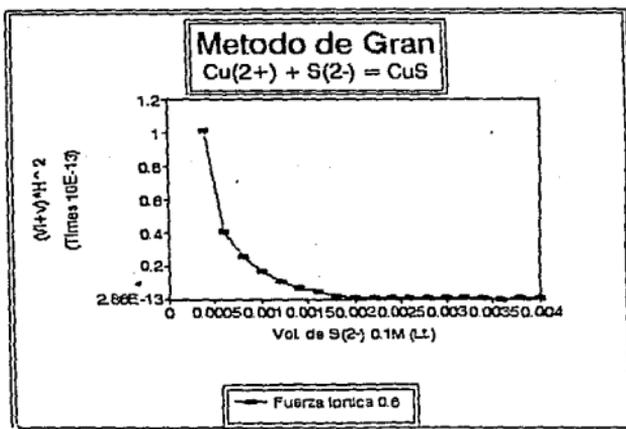


Fig. No. 4.14

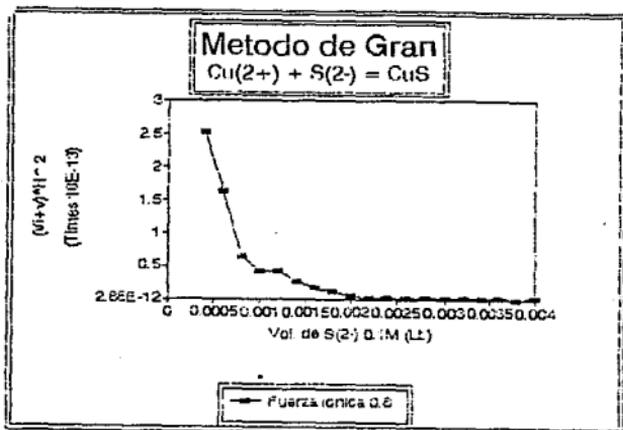
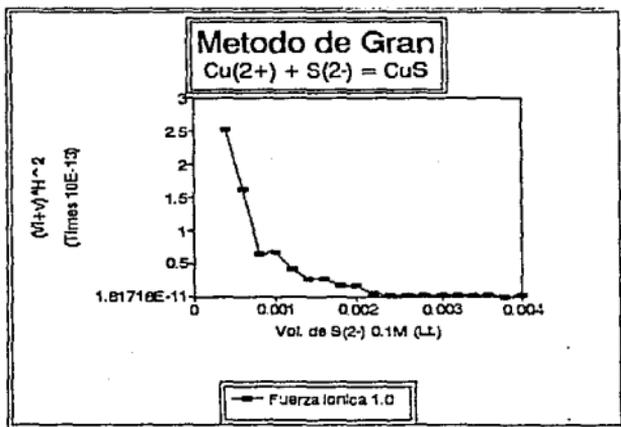


Fig. No. 4.15



Como se observa la ecuación 4.12 tiene la forma de una línea recta, de las gráficas generadas (figuras números 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 y 4.15) seleccionamos los puntos en donde se ve que hay una línea recta, y utilizando el método de mínimos cuadrados se obtienen las ecuaciones para cada uno de los valores de fuerza iónica y de las reacciones seleccionadas, generando las figuras números 4.16, 4.17, 4.18, 4.19, 4.20 y 4.21.

Fig. No. 4.16

$$(VI+\nu) \cdot H^2 = 3.92 \times 10^{-13} - (2.3 \times 10^{-10}) \nu$$

$$r = 0.9980$$

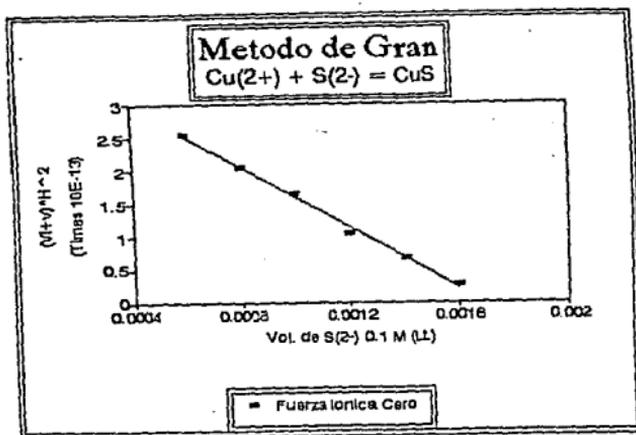


Fig. No. 4.17

$$CVI + \nu) * H^2 = 5.2 * 10^{-13} - (2.8 * 10^{-10}) \nu$$

$$r = 0.9842$$

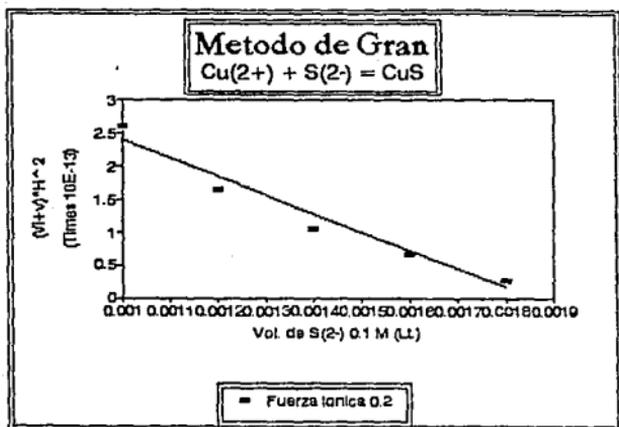


Fig. No. 4.18

$$CVI + \nu) * H^2 = 1.34 * 10^{-13} - (7.3 * 10^{-11}) \nu$$

$$r = 0.9842$$

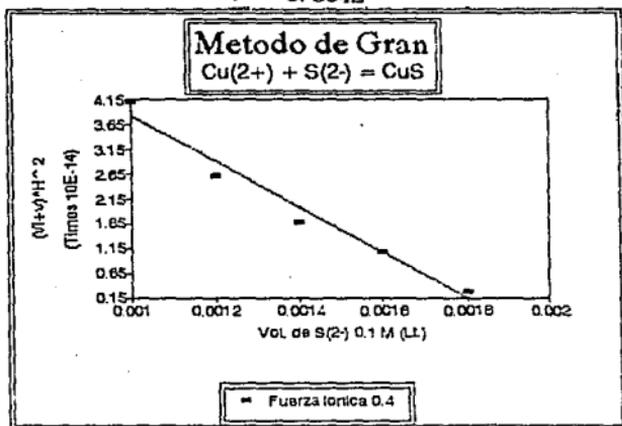


Fig. No. 4.19

$$CVI + \rho) * H^2 = 3.36 * 10^{-14} - (1.8 * 10^{-11}) \rho$$

$$r = 0.9842$$

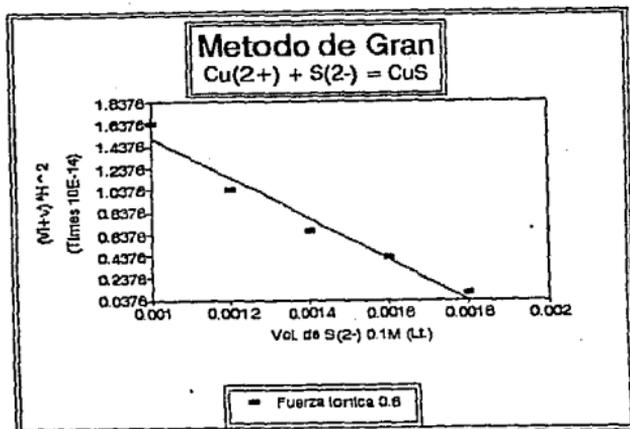


Fig. No. 4.20

$$CVI + \rho) * H^2 = 9.21 * 10^{-14} - (4.5 * 10^{-11}) \rho$$

$$r = 0.9793$$

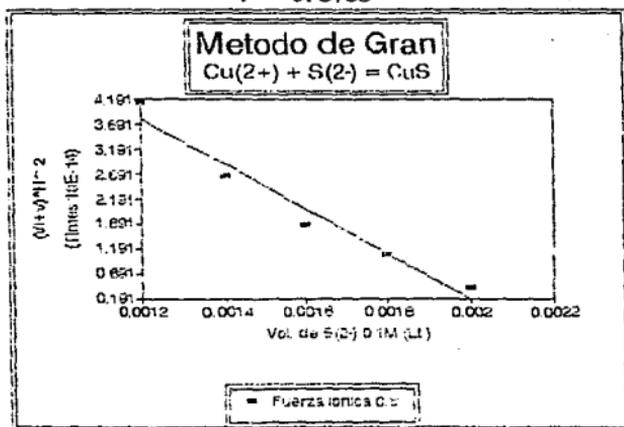
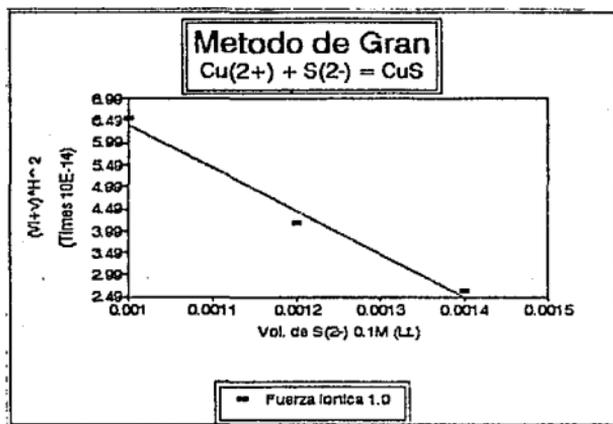


Fig. No. 4.21

$$(M+V) \times H^{-2} = 1.09 \times 10^{-13} - (5 \times 10^{-11}) \nu$$

$$r = 0.9891$$



#### 4.2.3 Evaluación del pKs'.

De los valores de ordenada al origen se evalúa el pKs' empleando las siguientes ecuaciones:

$$Ks' = \frac{(C_{Co} \times V_o \times K_1 \times K_{a1})}{a} \quad \text{Ec. 4.13}$$

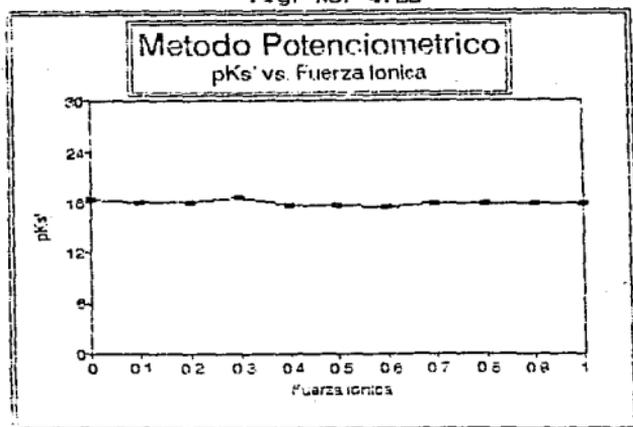
$$Ks' = \frac{(C_{Cs} \times K_1 \times K_{a1})}{b} \quad \text{Ec. 4.14}$$

donde "a" es la ordenada al origen y "b" es la pendiente, en la tabla 4.5 se dan los valores promedio de pKs' para cada una de las fuerzas iónicas, y la Fig. No. 4.22 muestra la gráfica de pKs' vs. Fuerza Iónica.

TABLA 4.5

pKs'	Fuerza Iónica
18.35	0.0
18.01	0.1
18.06	0.2
18.56	0.3
17.66	0.4
17.52	0.5
17.47	0.6
17.72	0.7
17.72	0.8
17.87	0.9
17.89	1.0

Fig. No. 4.22



#### 4.3 Polarografía.

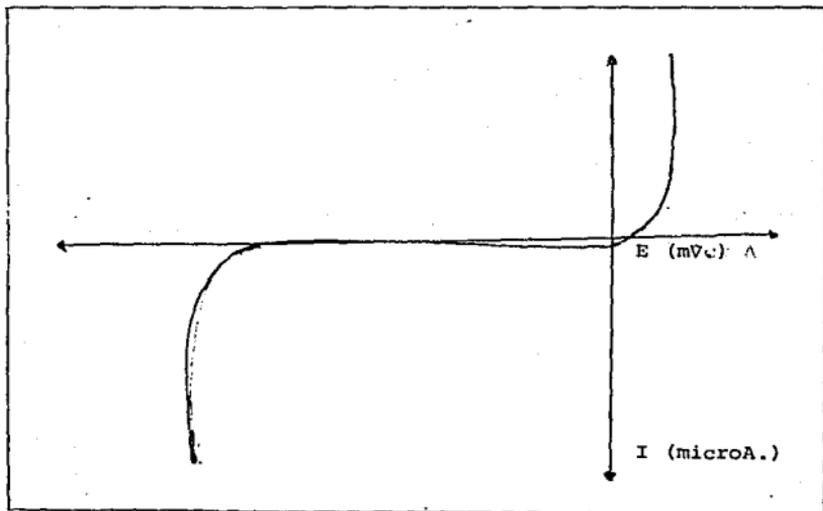
##### 4.3.1 Polarografía Clásica:

##### 4.3.1.1 Reacción $\text{Cu(II)} + \text{SC}^{-\text{II}} \rightleftharpoons \text{CuS}\downarrow$ .

La Fig. No. 4.23 muestra el dominio de electroactividad del electrolito soporte empleado y las condiciones de trabajo.

Fig. No. 4.23

- Vol. inicial 25 ml. disolución buffer de acetatos 0.1 M, pH = 4.5 y  $I = 0.7$ .  
Velocidad de la carta 100 mV/cm.  
Velocidad de barrido 5 mV/seg.  
Corriente 1 microA/mm.  
damp 2.  
 $t$  drop/s 1.  
 $E_i = 50$  mV.  
 $E_f = -1800$  mV.



#### 4.3 Polarografía.

##### 4.3.1 Polarografía Clásica:

##### 4.3.1.1 Reacción $\text{Cu(II)} + \text{SC}^{-\text{II}} \rightleftharpoons \text{CuS}\downarrow$ .

La Fig. No. 4.23 muestra el dominio de electroactividad del electrolito soporte empleado y las condiciones de trabajo.

Fig. No. 4.23

Vol. inicial 25 ml. disolución buffer de acetatos 0.1 M, pH = 4.5 y  $I = 0.7$ .

Velocidad de la carta 100 mV/cm.

Velocidad de barrido 5 mV/seg.

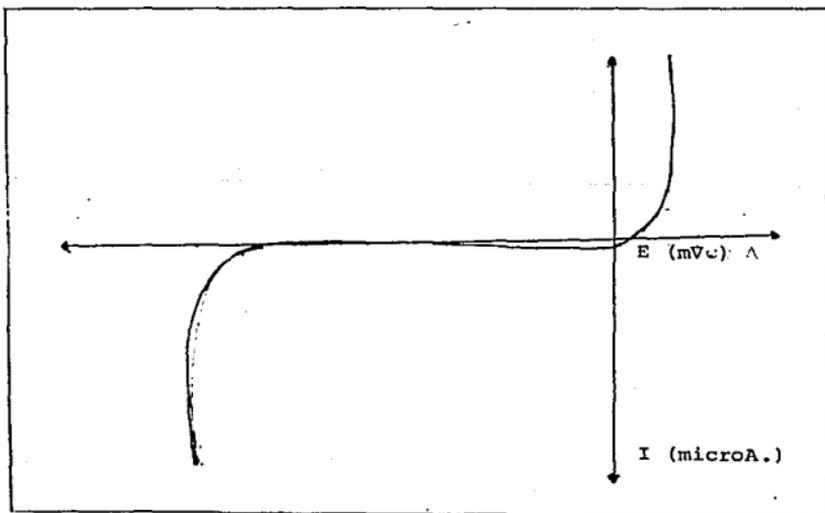
Corriente 1 microA/mm.

damp 2.

t drop/s 1.

Ei = 50 mV.

Ef = -1600 mV.



La Fig. No. 4.24 muestra la evolución de las curvas  $I = f(E)$ , para adiciones sucesivas de  $\text{Cu(II)}$ .

Fig. No. 4.24

Vol. inicial 25 ml. de disolución buffer de acetatos 0.1 M,  
pH = 4.5 y  $I = 0.7$ .

Velocidad de la carta 100 mV/cm.

Velocidad de barrido 5 mV/seg.

Corriente 1 microA/mm.

damp 2.

t drop/s 1.

$E_i = 50$  mV.

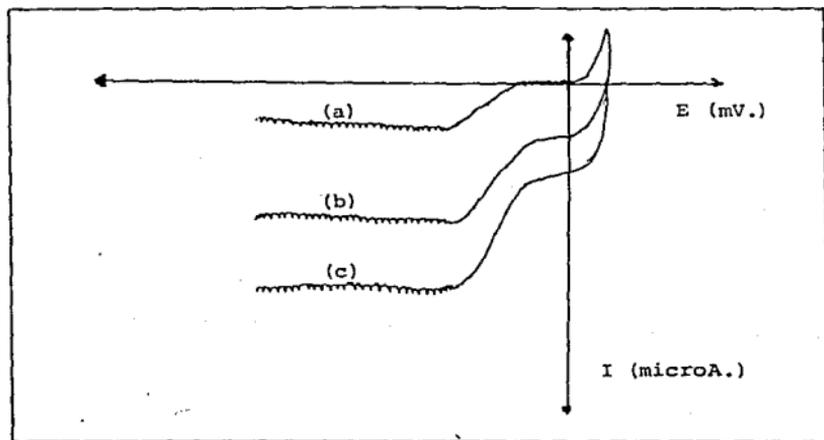
$E_f = -600$  mV.

0.2 ml. de Tritón X al 1%.

a) 3.9577 mM de Cu.

b) 6.8518 mM de Cu.

c) 9.9107 mM de Cu.

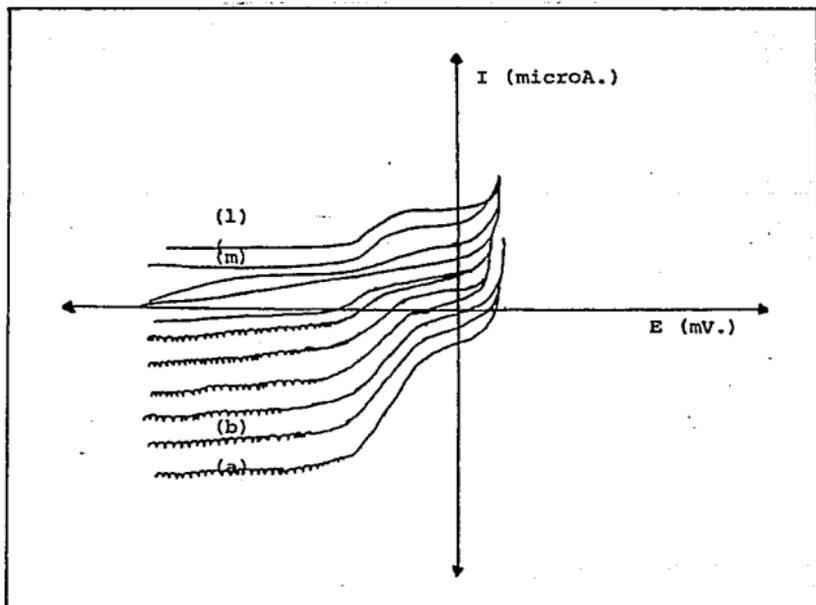


La Fig. No. 4.25 muestra la evolución de las curvas  $I = f(E)$  para la reacción.

Fig. No. 4.26

Vol. inicial 25 ml. de disolución buffer de acetatos 0.1 M,  
pH = 4.5 y  $I = 0.7$ .  
Velocidad de la carta 100 mV/cm.  
Velocidad de barrido 5 mV/seg.  
Corriente 1 microA/mm.  
damp 2.  
t drop/s 1.  
 $E_i = 50$  mV.  
 $E_f = -800$  mV.  
0.2 ml. de Tritón x al 1%.

- a) 9.4977 mM de Cu. 0.5 ml. de sulfuro 0.0969 M.  
b) 7.8459 mM de Cu. 1.0 ml. de sulfuro 0.0969 M.  
.  
.  
c) 6.0 ml. de sulfuro 0.0969 M.



#### 4.3.1.2 Tratamiento de Resultados.

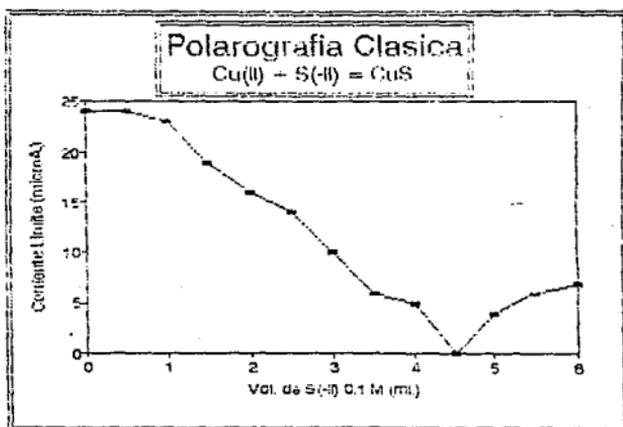
A cada una de las curvas  $I = f(CE)$  se les midió la corriente límite y el  $e_{1/2}$  generando la tabla 4.6.

TABLA 4.6

Reacción No. 1		
Vol. de SC-II) 0.0969 M (ml.)	Corriente Límite (microA.)	$e_{1/2}$ (mV.)
0.0	24	-180
0.5	24	-180
1.0	23	-180
1.5	19	-180
2.0	16	-180
2.5	14	-180
3.0	10	-180
3.5	8	-180
4.0	5	-180
4.5	0	000
5.0	4	-150
5.5	6	-180
6.0	7	-180

La Fig. No. 4.26 muestra la gráfica  $I_{lim.}$  vs. vol. de SC2-) 0.0969 M Cml.).

Fig. No. 4.26



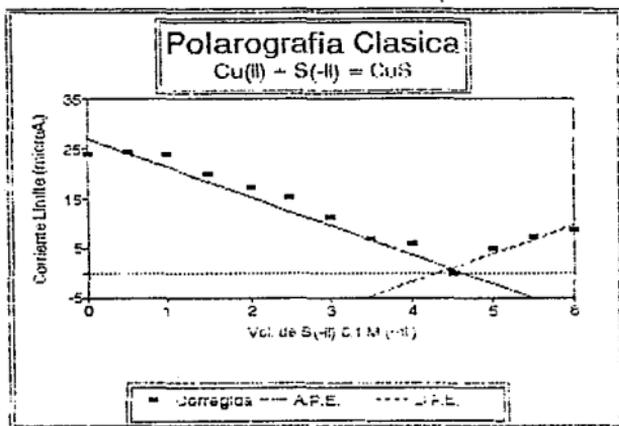
Se observa de la Fig. No. 4.26 que antes y después del punto de equivalencia los resultados siguen más o menos una tendencia lineal (recta), empleando el método de mínimos cuadrados se obtienen sus ecuaciones:

$$I \text{ lim.} = 27.4749 - 5.5862v \quad \text{Ec. 4.15}$$

$$I \text{ lim.} = -24.7880 + 5.7120v \quad \text{Ec. 4.16}$$

De estas ecuaciones se genera una nueva gráfica de  $I \text{ lim.}$  vs. Vol. de  $\text{S}^{2-}$  0.0969 M (ml.), Fig. No. 4.27.

Fig. No. 4.27



#### 4.3.1.3 Evaluación del $pK_s'$ .

En el punto donde se cruzan las rectas, es el punto de equivalencia, en éste se evalúa la concentración de  $\text{Cu(II)}$  que queda en la disolución, la cual se considera como  $\alpha'$  (solubilidad condicional), empleando y las ecuaciones 4.10 y 4.11 se evalúa el  $pK_s'$ .

En la tabla 4.7 se dan los resultados para cada una de las reacciones y el valor promedio de  $pK_s'$ .

TABLA 4.7

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Reacción No.	pKs'
1	6.34
2	7.48
3	6.45
4	6.82
5	6.64
Promedio	6.74

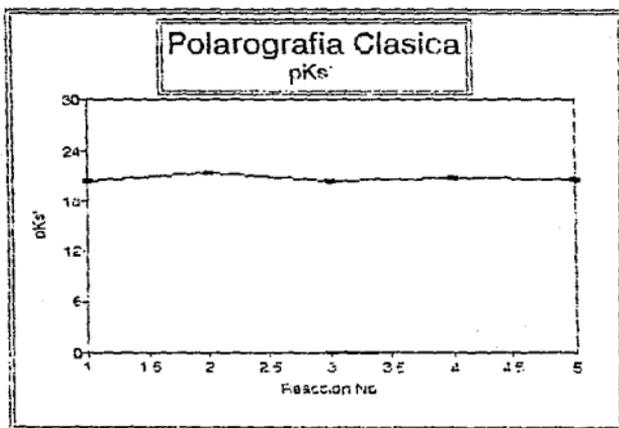
Los valores de pKs' de la tabla 4.7 están condicionados por el pH de trabajo (pH = 4.5), a este valor de pH se conocen los valores de  $\log a_{\text{Cu(OH)}_2}$  (0.000274),  $\log a_{\text{Cu(AcO)}_2}$  (2.62),  $\log a_{\text{CuCl}_2}$  (0.45) y  $\log a_{\text{S(H)}_2}$  (10.92), los valores corregidos de pKs' se dan en la tabla 4.8.

TABLA 4.8

Reacción No.	pKs'
1	20.33
2	21.45
3	20.44
4	20.81
5	20.63
Promedio	20.73

En la Fig. No. 4.28 se muestra la gráfica de  $pK_s'$  vs. Reacción No.

Fig. No. 4.28



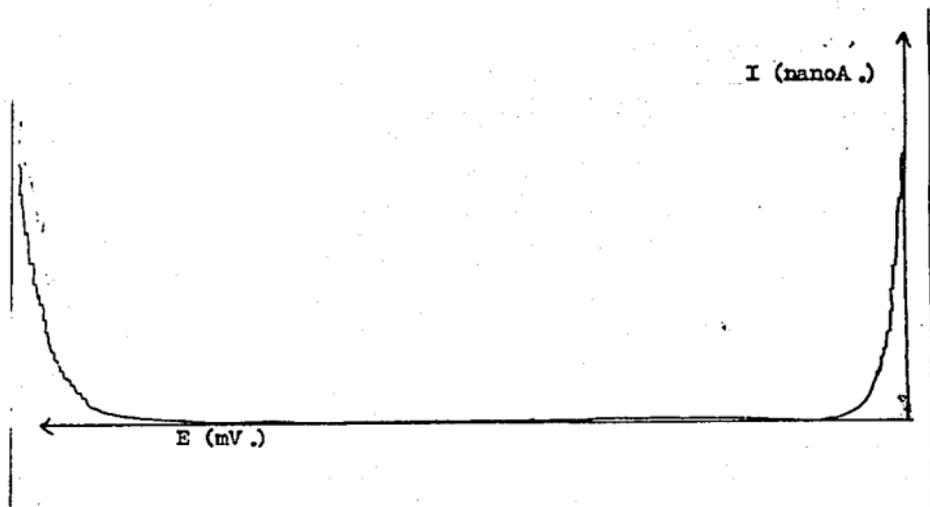
#### 4.3.2 Polarografía Diferencial de Pulsos.

##### 4.3.2.1 Reacción $Cu(II) + S(-II) \leftrightarrow CuS \downarrow$ .

La Fig. No. 4.29 muestra el dominio de electroactividad del electrolito soporte empleado y las condiciones de trabajo.

Fig. No. 4.29

Vol. inicial 25 ml. de disolución buffer de acetatos 0.1 M,  
pH = 4.5 y I = 0.7.  
DP 50.  
damp 2.  
t drop/s 1.  
Velocidad de la carta 100 mV/cm.  
Velocidad de barrido 5 mV/seg.  
Corriente 10 nA/mm.  
Ei = 000 mV.  
Ef = -1700 mV.  
0.1 ml. de Tritón x al 1%.



La Fig. No. 4.30 muestra la evolución de las curvas de  $I = f(E)$ , para adiciones sucesivas de  $\text{Cu(II)}$ .

Fig. No. 30

Vol. inicial 25 ml. de disolución buffer de acetatos 0.1 M.  
pH = 4.8 y I = 0.7.

DP 50.

damp 2.

t drop/s 1.

Velocidad de la carta 100 mV/cm.

Velocidad de barrido 5 mV/seg.

Corriente 10 nA/mm.

EI = 000 mV.

Ef = -800 mV.

0.1 ml. de Tritón X al 1%.

a) 0.0347 mM de Cu.

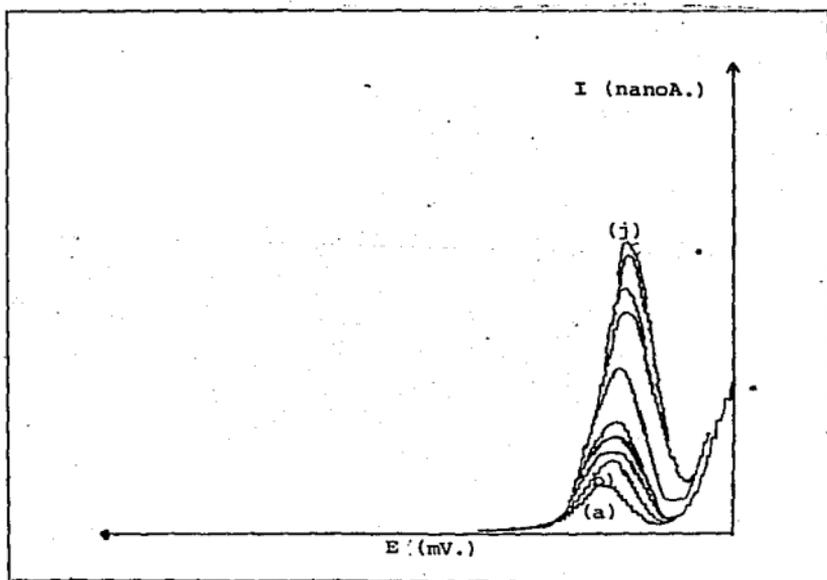
b) 0.0694 mM de Cu.

c) 0.1042 mM de Cu.

.

.

j) 0.3472 mM de Cu.



La Fig. No. 4.31 muestra la evolución de las curvas  $I = f(E)$ , para la reacción.

Fig. No. 4.31

Vol. inicial 25 ml. de disolución buffer de acetatos 0.1 M, pH = 4.5 y  $I = 0.7$ .

DP 50.

damp 2.

t drop/s 1.

Velocidad de la carta 100 mV/cm.

Velocidad de barrido 5 mV/seg.

Corriente 10 nA/mm.

Ei = 000 mV.

Ef = -800 mV.

0.1 ml. de Tritón X al 1%.

a) 0.3472 mM de Cu(II).

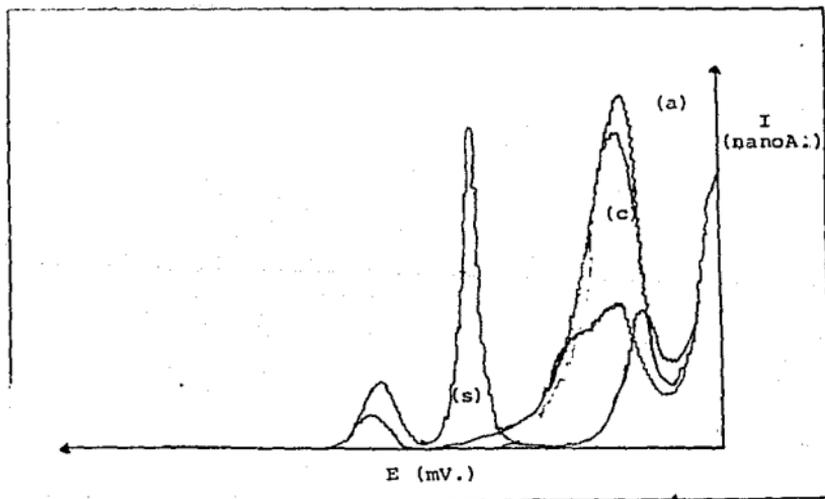
b) 0.3417 mM de Cu(II), 0.01 ml. de S(-II) 0.0969 M.

c) 0.3141 mM de Cu(II), 0.02 ml. de S(-II) 0.0969 M.

.

.

s) 0.20 ml. de S(-II) 0.0969 M



#### 4.3.2.1.1 Tratamiento de Resultados.

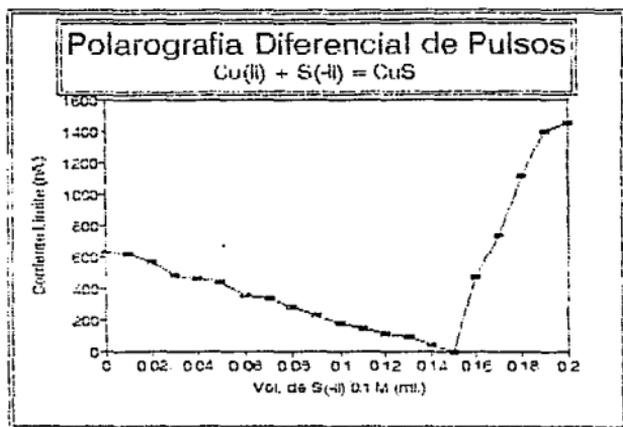
A cada una de las curvas  $I = f(E)$  se les midió la intensidad de corriente y el  $\epsilon_{1/2}$  generando la tabla 4.9.

TABLA 4.9

Reacción No.		
Vol. de SC-II) 0.0989 M (ml.)	Intensidad de Corrien- te (nanoA.)	$E_{1/2}$ (mV.)
0.00	630	-180
0.01	620	-180
0.02	570	-180
0.03	490	-180
0.04	460	-180
0.05	440	-180
0.06	360	-180
0.07	340	-180
0.08	280	-180
0.09	240	-180
0.10	180	-180
0.11	150	-190
0.12	120	-220
0.13	100	-240
0.14	50	-250
0.15	000	000
0.16	470	-490
0.17	740	-490
0.18	1120	-500
0.19	1400	-500
0.20	1450	-500

La Fig. No. 32 muestra la gráfica Intensidad de Corriente (nanoA.) vs. vol. de SC-II) 0.0969 M (ml.).

Fig. No. 32



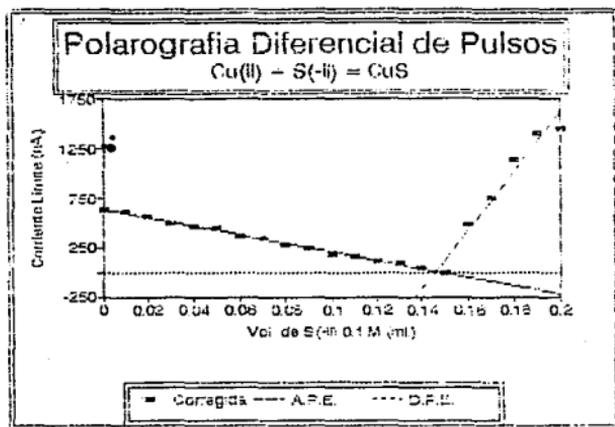
Se observa de la Fig. No. 32 que antes y después del punto de equivalencia los resultados se comportan en forma más o menos lineal (recta), aplicando el método de mínimos cuadrados se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\text{Intensidad de Corriente} = 637.5669 - 4301.24v \quad \text{Ec. 4.17}$$

$$\text{Intensidad de Corriente} = -4382.24 + 30011.22v \quad \text{Ec. 4.18}$$

Las ecuaciones 4.17 y 4.18 generan una nueva gráfica de Intensidad de Corriente (nanoA.) vs. Vol. de SC-II) 0.0969 M (ml.), Fig. No. 4.33.

Fig. No. 4.33



#### 4.3.2.1.2 Evaluación del $pK_s'$ .

En el punto donde se cruzan las rectas es el punto de equivalencia, en este se evalúa la concentración de  $\text{Cu(II)}$  que queda en disolución, la cual se considera como  $s'$  (solubilidad condicional), y empleando las ecuaciones 4.10 y 4.11 se evalúa el  $pK_s'$ .

En la tabla 4.10 se dan los resultados para cada una de las reacciones y el valor promedio de  $pK_s'$ .

TABLA 4.10

Reacción No.	pKs'
1	10.68
2	9.70
3	10.64
4	9.91
5	10.59
Promedio	10.30

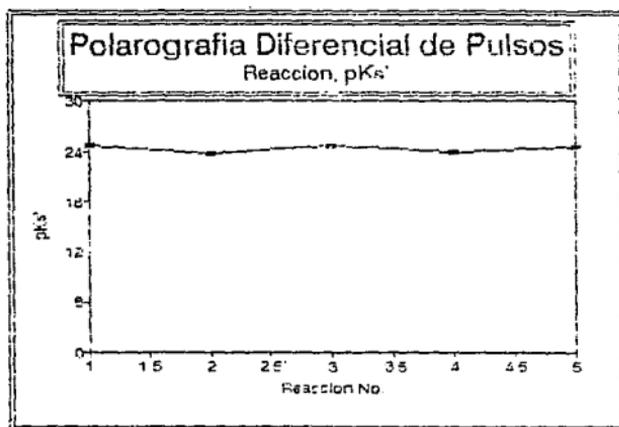
Los valores de pKs' de la tabla 4.10 están condicionados por el pH de trabajo (pH = 4.5), a este valor de pH se conocen los valores de  $\log \alpha_{\text{Cu(OH)}} \times$  (0.000274),  $\log \alpha_{\text{Cu(AcO)}} \times$  (2.62),  $\log \alpha_{\text{Cu(Cl)}} \times$  (0.45) y  $\log \alpha_{\text{S(H)}} \times$  (10.92), los valores de pKs' corregidos se dan en la tabla 4.11

TABLA 4.11

Reacción No.	pKs'
1	20.33
2	21.45
3	20.44
4	20.81
5	20.63
Promedio	20.73

La Fig. No. 4.34 muestra la Gráfica  $pK_s'$  vs. Reacción No.

Fig. No. 4.34

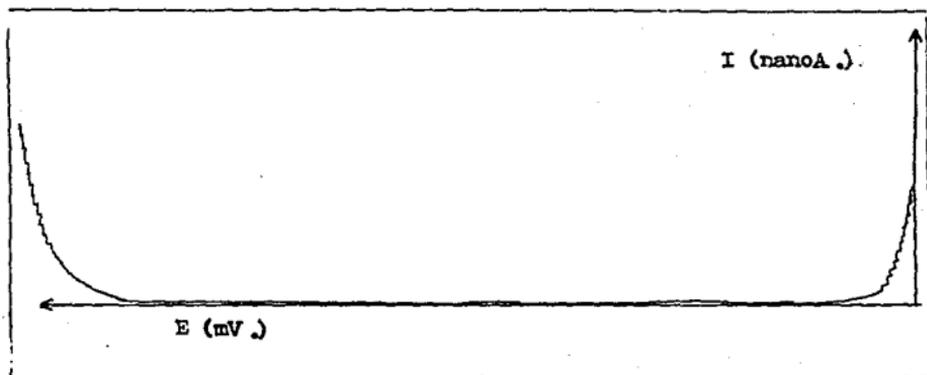


#### 4.3.2.2 Adiciones Estándar.

La Fig. No. 4.35 muestra el dominio de electroactividad del electrolito soporte empleado y las condiciones de trabajo.

Fig. No. 4.35

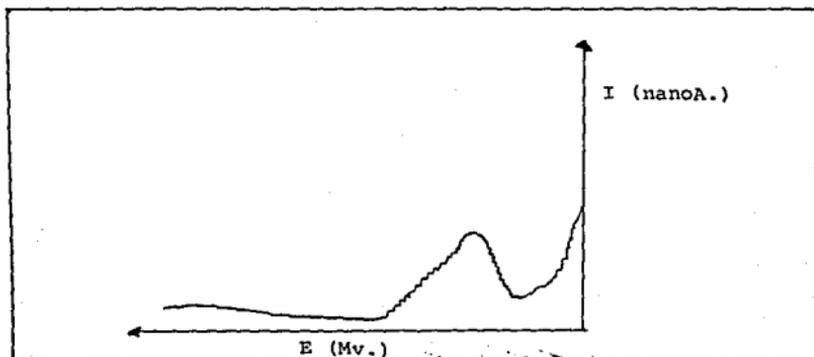
Vol. inicial 25 ml. de disolución buffer de acetatos 0.1 M.  
pH = 4.5 y I = 0.7.  
DP 50.  
Velocidad de la carta 100 mV/cm.  
Velocidad de barrido 5 mV/seg.  
Corriente 10 nA/mm.  
t drop/s 1.  
damp 2.  
Ei = 0000 mV.  
Ef = -1750 mV.  
0.1 ml. de Tritón X al 1%.



La Fig. No. 4.36 muestra la evolución de las curvas  $I = f(E)$ , para los 5 ml. de sobrenadante.

Fig. No. 4.36

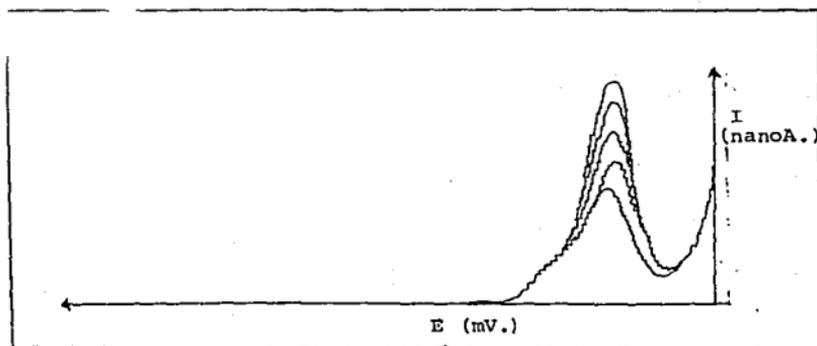
Vol. inicial 25 ml. de disolución buffer de acetatos 0.1 M.  
pH = 4.5 y  $I = 0.7$ .  
Vol. de sobrenadante 5 ml.  
50 DP.  
Velocidad de la carta 100 mV/cm.  
Velocidad de barrido 5 mV/seg.  
Corriente 10 nA/mm.  
 $t$  drop/s 1.  
damp 2.  
 $E_i = 000$  mV.  
 $E_f = -800$  mV.  
0.1 ml. de Tritón X al 1%.



La Fig. No. 4.37 muestra la evolución de las curvas  $I = f(E)$  para las adiciones de Cu(II).

Fig. No. 4.37

Vol. inicial 25 ml. de disolución buffer de acetatos 0.1 M,  
pH = 4.5 y  $I = 0.7$ .  
Vol. de sobrenadante 5 ml.  
DP 50.  
Velocidad de la carta 100 mV/cm.  
Velocidad de barrido 5 mV/seg.  
Corriente 10 nA/mm.  
 $t$  drop/s 1.  
damp 2.  
 $E_i = 000$  mV.  
 $E_f = -800$  mV.  
0.1 ml. de Tritón X al 1%.



#### 4.3.2.2.1 Tratamiento de Resultados.

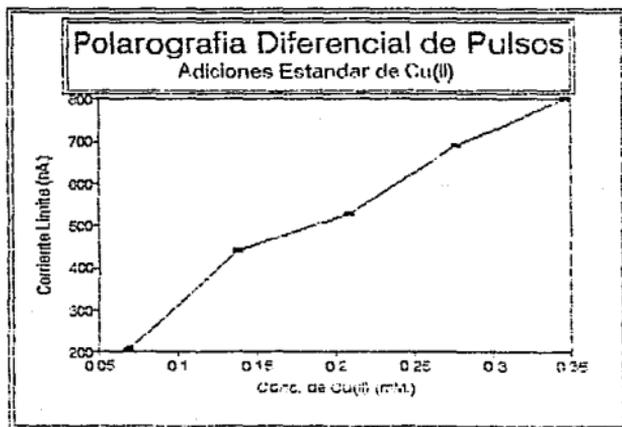
A cada una de las curvas  $I = f(E)$  de las adiciones de  $\text{Cu(II)}$  se les midió la intensidad de corriente y  $E_{1/2}$ , generando la tabla 4.12.

TABLA 4.12

Tubo No. 1		
Conc. de Cu(II) CmM	Intensidad de Corriente (nanoA.)	$E_{1/2}$ (mV.)
0.0694	140	-180
0.1388	150	-180
0.2083	230	-180
0.2778	320	-180
0.3472	400	-180

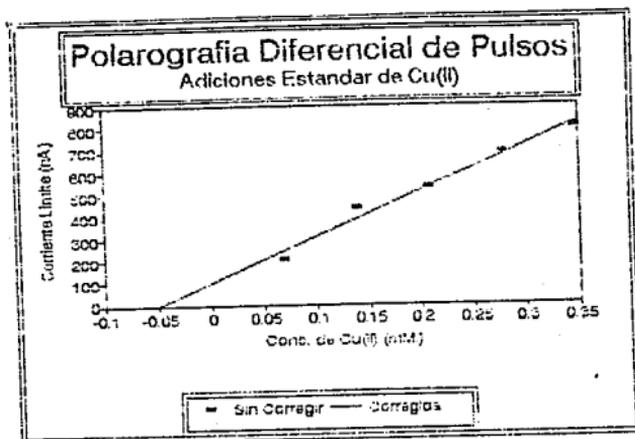
La Fig. No. 4.38 muestra la gráfica Intensidad de Corriente vs. Conc. de Cu(II).

Fig. No. 4.38



Se observa de la Fig. No. 4.38 que se generó una recta, esta se ajusta con el método de mínimos cuadrados, obteniéndose la Fig. No. 4.39.

Fig. No. 4.39



#### 4.3.2.2.2 Determinación del $pK_s'$ .

De la Fig. No. 4.39 se observa que la recta ajustada toca el eje de las abscisas, ese valor es la concentración que hay de Cu(II) en el sobrenadante, el cual se considera como  $o'$  (solubilidad condicional), y utilizando las ecuaciones 4.10 y 4.11 se evalúa el  $pK_s'$ .

En la tabla 4.13 se muestran los valores de  $pK_s'$  obtenidos para cada una de las muestras y el promedio.

Tabla 4.13

Tubo No.	pKs'
1	10.58
2	9.93
3	10.68
4	10.63
5	9.96
Promedio	10.36

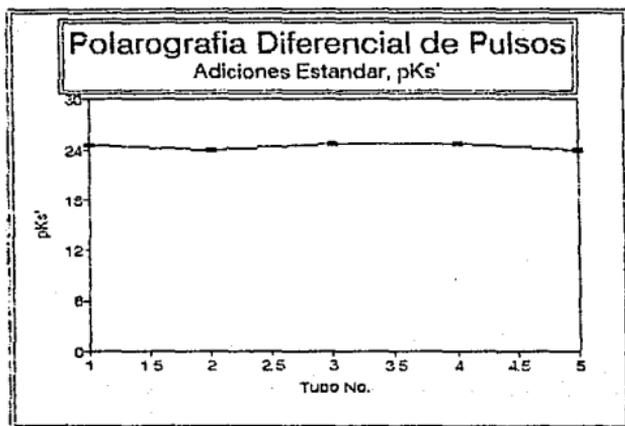
Los valores de pKs' de la tabla 4.13 están condicionados por el pH de trabajo (pH = 4.5), a este valor de pH se conocen los valores de  $\log a_{\text{Cu(OH)}_2}$  (0.000274),  $\log a_{\text{Cu(AcO)}_2}$  (2.62),  $\log a_{\text{CuCl}_2}$  (0.45) y  $\log a_{\text{S(H)}_2}$  (10.92), los valores de pKs' corregidos se dan en la tabla 4.14.

Tabla 4.14

Tubo No.	pKs'
1	24.57
2	23.92
3	24.67
4	24.62
5	23.95
Promedio	24.35

En la Fig. No. 4.40 se muestra la gráfica pKs' vs. Tubo No.

Fig. No. 4.40



#### 4.0 Discusión y Análisis de Resultados.

Tabla 4.15

Metodología	pKs'	Desviación Estándar	Intervalo Confianza $\alpha = 0.005$
Conductimetría	17.70	0.37	17.70 $\pm$ 1.01
Potenciometría			
I = 0.0	18.35	0.16	18.35 $\pm$ 0.33
I = 0.1	18.01	0.18	18.01 $\pm$ 0.36
I = 0.2	18.06	0.32	18.06 $\pm$ 0.65
I = 0.3	18.56	0.12	18.56 $\pm$ 0.24
I = 0.4	17.66	0.11	17.66 $\pm$ 0.23
I = 0.5	17.52	0.11	17.52 $\pm$ 0.22
I = 0.6	17.47	0.35	17.47 $\pm$ 0.71
I = 0.7	17.72	0.19	17.72 $\pm$ 0.40
I = 0.8	17.72	0.17	17.72 $\pm$ 0.35
I = 0.9	17.87	0.31	17.87 $\pm$ 0.54
I = 1.0	17.89	0.22	17.89 $\pm$ 0.46
Polarografía			
Clásica I = 0.7, pH = 4.5	20.73	0.44	20.73 $\pm$ 1.01
Pulsos I = 0.7, pH = 4.5	24.29 (1)	0.46	20.29 $\pm$ 1.06
	24.35 (2)	0.38	24.35 $\pm$ 0.87

(1) Reacción  $(\text{Cu}^{\text{II}}) + (\text{S}^{\text{II}}) \rightleftharpoons \text{CuS} \downarrow$ .

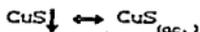
(2) Adiciones Estándar de Cu.

Observamos que los valores de  $pK_s'$  para las metodologías conductimétrica y potenciométrica son menores que para las metodologías polarográficas. A pesar de que todas son sensibles, selectivas y precisas, lo anterior se debe a que en conductimetría el electrodo es fijo, es decir algunos iones o moléculas de la solución se adsorben a él modificando la conducción de la solución, y por ende la detección de ésta.

En potenciometría el electrodo también permanece fijo al igual que en conductimetría la superficie de este no se renueva, y al haber adsorción de moléculas o iones, la detección de la actividad de los iones en solución se modifica.

En polarografía lo que ocurre es que aunque haya adsorción esta es mínima (minimizada también por el uso de tensoactivos) pues se trabajo con microelectrodos, además la superficie del electrodo se renueva periódicamente, esto nos permite obtener resultados experimentales más confiables ya que siempre estamos midiendo en forma directa la concentración total de cobre en solución. Con lo que respecta a la polarografía clásica y a la diferencial de pulsos, es más sensible ésta última para los propósitos que se persiguen, porque se trabajo con concentraciones pequeñas ( $10^{-5} M$ ).

Estos resultados evidencian la formación de otros compuestos del cobre, tales como:  $CuS$ ,  $Cu(CHS)^+$  y  $Cu(CHS)_2$ , ya que los  $pK_s'$  teóricos calculados para las diferentes fuerzas iónicas son mayores (ver pág. 43 Fig. No. 2.26) que los obtenidos experimentalmente aproximadamente dos terceras partes, además los resultados experimentales obtenidos en polarografía tanto clásica como diferencial de pulsos nos corroboran la formación de alguno de ellos, ya que los valores obtenidos experimentalmente son muy semejantes a los teóricos. Dado lo anterior nos inclinamos a pensar que se establece el siguiente equilibrio en solución independientemente del medio reaccional:



ya que el valor de la constante de formación del compuesto  $CuS$  es de  $10^{10.10}$ . El equilibrio anterior relacionado al  $pK_s'$  obtenido experimentalmente nos indica que el cobre es más soluble.

## 5.0 Conclusiones.

Las interacciones ión-ión y ión-disolvente se modifican al aplicar una corriente y/o una diferencia de potencial, estas modificaciones dan diferentes parámetros de respuesta como: conductividad, intensidad de corriente, cambio de potencial, etc.

Las metodologías electroquímicas-analíticas nos permiten a través de la medición de sus parámetros evaluar pKs' del  $\text{CuS}\downarrow$ .

Los fenómenos de adsorción en los electrodos indicadores modifican la superficie de estos y por ende los parámetros de medición.

La renovación de la superficie del electrodo indicador permite obtener parámetros de medición sin modificaciones debidas a fenómenos de adsorción, depositación de metales, etc.

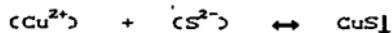
De las metodologías empleadas podemos concluir que:

Conductimetría, nos permite evaluar el pKs' en agua pura.

Potenciometría, nos permite evaluar el pKs' a diferentes fuerzas iónicas.

Polarografía, (clásica y diferencial de pulsos) nos permite evaluar el pKs' en condiciones de amortiguamiento múltiple (pH y I), pero en intervalos de concentración diferentes.

La reacción estudiada:



establece un equilibrio heterogéneo:



el cual modifica el valor del pKs termodinámico.

## 6.0 Perspectivas.

Realizar otros experimentos empleando la técnica de voltamperometría cíclica para corroborar que se lleva a cabo el equilibrio:



En muestras de agua de mar determinar el  $pK_s'$  del  $\text{CuS} \downarrow$  de las zonas de interés, empleando la técnica electrométrica más conveniente de acuerdo a sus posibilidades.

Estudiar otros cationes metálicos de interés.

## 7.0 Bibliografía.

### 7.1 Artículos.

#### 7.1.1 Kinetics of Iron (II) Oxidation in Seawater of Various pH.

Edwar J. Roekens, René E. Van Grieken.  
Marine Chemistry, 13 (1983) 195-202.

#### 7.1.2 Effect of Ionic Interactions on the Oxidation of Fe(II) and Cu(II) in Natural Waters.

Frank J. Millero.  
Marine Chemistry, 28 (1989) 1-18.

#### 7.1.3 The Effect of Ionic Interaction on the Rates of Oxidations in Natural Waters.

F.J. Millero, Miguel Izaguirre, Virender K. Sharma.  
Marine Chemistry, 22 (1987) 179-191.

#### 7.1.4 Oxidation Kinetics of Cu(II) in Seawater: Implications for its Existence in the Marine Environment.

Tames W. Moffet and Rod G. Zika.  
Marine Chemistry, 13 (1983) 239-251.

#### 7.1.5 Oxidation of Copper (II) in Seawater.

Virender K. Sharma and F. Millero.  
Environ. Sci. Technol., 22 (1988) 768-771.

#### 7.1.6 Trace Metal Solubility in an Anoxic Pond.

Jacobs L., Emerson.  
Earth Planet Sci. Lett. 60 (1982) 237-252.

#### 7.1.7 Voltammetric Determination of Metal Traces in Marine Samples after Nitric Acid Decomposition.

Michael Wurfels.  
Marine Chemistry, 28 (1989) 259-264.

#### 7.1.8 Intercomparison of Different Methods for the Determination of Trace Metals in Seawater.

L. Brugmann, L. Danielsson, B. Magnusson, S. Westerlund.  
Marine Chemistry, 13 (1983) 327-339.

#### 7.1.9 Modulated Polarographic and Voltammetric Techniques in the Study of Natural Water Chemistry.

W. Davison, M. Whiffeld.  
J. Electroanal. Chem., 75 (1977) 763-789.

#### 7.1.10 Comparison of Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry and Spectroflurometry for Determination of Complexes between Copper and Organic Matter in Interstitial Waters Extracted from Marine Sediments.

M. Boussemart, C. Benamou, M. Richou, J. Benaim.  
Marine Chemistry, 28 (1989) 27-39

7.1.11 Kinetics of Oxidation of Aqueous Sulfide by  $O_2$ .

K. Chen, J. Morris.

Environment Science & Technology, 6 (1972) 529-537.

7.1.12 Kinetics and Mechanism of the Oxidation Sulfide by

Oxygen: Catalysis by Homogeneous Metal Phtalocyanine Complex.

M. Hoffmann, B. Lim.

Environment Science & Technology, 13 (1979) 1406-1414.

7.1.13 The State of Dissolved Trace Sulphide in Seawater.

Dyrssen, D. and Wedborg, M.

Elsevier Science Publishers, (1989) 289-293.

7.1.14 Gran, G.

Analyst, 77 (1952) 661.

7.2 Libros.

7.2.1 Bard, Allen J. and Faulkner, L.R.

Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications.

1980

7.2.2 Brewer, S.

Solución de Problemas de Química Analítica.

Ed. Limusa.

México, 1987.

548 p.

7.2.3 Charlot, G.

Curso de Química Analítica General.

Tomo II. Métodos Electroquímicos y Absorciométricos.

Cromatografía.

Ed. Toray-Masson, S.A.

España.

200 p.

7.2.4 Inczédy, J.

Analytical Applications of Complex Equilibria.

John Wiley & Sons Inc.

Hungary, 1976.

413 p.

7.2.5 Kotrly, S. and Sucha, L.

Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry.

John Wiley and Sons.

1985.

7.2.6 Riley, J.P. y Chester R.  
Introducción a la Química Marina.  
AGT Editor, S.A.  
México, 1989.  
459 p.

7.2.7 Ringbom, A.  
Formación de Complejos en Química Analítica.  
Ed. Alhambra.  
1979.

7.2.8 Stumm, W. and Morgan J.  
Aquatic Chemistry an Introduction Emphasizing Chemical  
Equilibria in Natural Waters.  
John Wiley and Sons.  
1981.

7.2.9 Vassos, B.H. y Ewing, G.W.  
Electroquímica Analítica.  
Ed. Limusa.  
México, 1987.  
303 p.

7.2.10 Willard, H.H., et. al.  
Métodos Instrumentales de Análisis.  
Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V.  
México, 1987.  
1037 p.

### 7.3 Tesis.

7.3.1 Ayala López, Adriana Lilia  
Estudio Micropaleontológico de la Zona de Ventilias  
Hidrotermales de la Cuenca de Guaymas, México.  
México, 1992.  
I. C. M. y L., U. N. A. M.

7.3.2 Baeza Royes, José Alejandro  
Conductimetría.  
México, 1991.  
Fac. de Química, U. N. A. M.

7.3.3 Baeza Reyes, José Alejandro  
Electroquímica Analítica del Complejo Ru(III) Salen P<sub>3</sub>Cl en  
el DMSO.  
México, 1986.  
DEPg. Fac. de Química, U. N. A. M

7.3.4 García Valdés, José de Jesús  
Electroquímica Analítica de un Sistema Enzima-Sustrato:  
Peroxidasa- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$ .  
México, 1989.  
Fac. de Química, U.N.A.M.