



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

ESTUDIO DEL SISTEMA COBRE(II)-4-(2-PIRIDILAZO)RESORCINOL (PAR)
PARA LA DETERMINACIÓN DE SUS CONSTANTES DE EQUILIBRIO EN
SOLUCIÓN ACUOSA EMPLEANDO PROGRAMAS COMPUTACIONALES.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO

P R E S E N T A N :
MINERVA ARCHUNDIA SÁNCHEZ

ENRIQUE RAMOS LÓPEZ

ASESOR

M. en Q. JULIO CÉSAR BOTELLO POZOS

COASESOR

Dra. ADRIANA MORALES PÉREZ

Cuatitlán Izcalli, Estado de México, 1999.

TESIS CON
FOLIO DE ORIGEN

271673



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



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

UNIVERSIDAD NACIONAL
 AVENIDA DE
 MEXICO

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
 DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
 P R E S E N T E

AT'N: Q. Ma. del Carmen García Mijares
 Jefe del Departamento de Exámenes
 Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Estudio del sistema cobre(II)-4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR)
para la determinación de sus constantes de equilibrio en solución
acuosa empleando programas computacionales.

que presenta la pasante: Minerva Archundia Sánchez
 con número de cuenta: 8908645-6 para obtener el TITULO de:
Química Farmacéutica Biólóga

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

A T E N T A M E N T E.
 "POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 17 de diciembre de 199 8

PRESIDENTE	<u>M. en C. José de Jesús Pérez Saavedra</u>	
VOCAL	<u>O.F.B. Elia Granados Enriquez</u>	
SECRETARIO	<u>M. en C. Julio C. Sotello Pozos</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>O.F.B. Salvador Zambrano Martínez</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>O.F.B. Ines Nicolas Vázquez</u>	



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Estudio del sistema cobre(II)-4-(2-piridilazo)resorcinol
(PAR) para la determinación de sus constantes de equilibrio
en solución acuosa empleando programas computacionales.

que presenta el pasante: Enrique Ramos
con número de cuenta: 8905774-6 para obtener el TÍTULO de:
Químico Farmacéutico Biólogo

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

A T E N T A M E N T E.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 17 de diciembre de 199 8

PRESIDENTE M. en C. José de Jesús Pérez Saavedra

VOCAL Q.F.B. Elia Granados Enriquez

SECRETARIO M. en Q. Julio C. Botello Pozos

PRIMER SUPLENTE Q.F.B. Salvador Zerchano Martínez

SEGUNDO SUPLENTE Q.F.B. Ines Nicolas Vázquez

Agradecimientos

PARA la realización del presente trabajo intervinieron, de manera directa o bien de forma indirecta, las siguientes instituciones y personas, a las cuales de antemano agradecemos su ayuda brindada:

A la UNACD, por darnos la *oportunidad* de realizar una licenciatura.

A la F.E.S. - Cuautitlán y a los profesores que *contribuyeron* en nuestra formación profesional.

A la sección de Química Analítica, en el amplio sentido de la palabra, por las *atenciones y facilidades* otorgadas.

A nuestros Padres, por todo el *apoyo moral y económico*.

A la O.R.A. Adriana Morales Pérez, por su *valiosa y oportuna ayuda*; porque a través de este trabajo, nosotros *sentimos*, que hemos ganado una *amiga*.

Al M. En Q. Julio C. Botello Pozos, por su *apoyo y confianza*; porque el presente trabajo es un reflejo del *aprecio* que le tenemos y de la *amistad* que nos une.

A los Sinodales, por su *tiempo* invertido al momento de poner la *Tesis* bajo su ojo crítico, lo cual la ha *enriquecido*.

¡ GRACIAS ¡ Minerva y Enrique.

OEDICATORIAS

No soy un hombre que sabe. He sido un hombre que busca y lo soy aún, pero no busco ya en las estrellas ni en los libros: comienzo a escuchar las enseñanzas que mi sangre murmura en mí. Mi historia no es agradable, no es suave y armoniosa como las historias inventadas: sabe a insensatez y a confusión, a locura y a sueño, como la vida de todos los hombres que no quieren mentirse más a sí mismos.

La vida de todo hombre es un camino hacia sí mismo. La tentativa de un camino. La huella de un sendero.

HERMANN HESSE

A mi mamá Martha Sánchez Ortega, por sus desvelos y cariño que me ha dado.

A mi papá Juan Archundia Estrella, por todos sus cuidados y lo padre que ha sabido ser.

A mis hermanos: Juan, Atenea, Nancy, Gisselle y Hermes por todos los momentos que hemos compartido.

A mis sobrinos: Angelo, Giuseppe, Michelle, Astrid y Favio A. los pequeños diablitos.

A Yolanda González de Archundia, por ser más que la esposa de mi hermano.

Al profesor Rafael Villalobos, gracias, aunque parezca absurdo, por los jalones de orejas y consejos que me dio: pero sobre todo, por la gran amistad que llevamos.

A la Sra. Rosa Alba López por su apoyo que me ha brindado: además, de llegar a ser mi amiga.

A mis amigos: Profesor Jorge Miranda, Enrique Ramos, José Juan Cedeño, Gabriel Rivera, Gerardo Lara, José Alberto, Ariel, Mariela Narváez y Edgar Chaparro, por la amistad que llevamos.

A MASLER, porque me ha acompañado en este camino de constante devenir, esperando que sigamos recorriendo juntos por el mismo sendero.

Oedicatorias

Si no fuéramos algo más que individuos aislados, si cada uno de nosotros pudiese realmente ser borrado por completo del Mundo, no tendría ya sentido alguno La Vida. Pero cada uno de los hombres no es tan sólo él mismo; es también el punto único, particularísimo, importante siempre y singular, en el que se cruzan los fenómenos del Mundo, sólo una vez de aquel modo y nunca más.

Hermann Hesse.

A pesar de mi conocimiento, de que una dedicatoria no debe ser extensa, puesto que, objetivamente no forma parte de la Tesis, no siento deseos de cumplir con este convencionalismo; porque, ante esta hoja, se me presenta la oportunidad y la impetuosa necesidad de dedicar algo - cuya gestación no fue de 15 meses, sino un poco más de un cuarto de siglo - a *alguien*, a quien durante ese tiempo no se ha apartado de mí, - y yo sé, que no lo hará - a tal grado de que nunca he estado solo, pues el sol no ha dejado de proyectar en ningún día, no una, sino dos sombras.

Y ahora, que he mirado hacia atrás y he mirado hacia delante, no había visto de una sola vez, tantas y tan buenas cosas, deseo exponer las razones que motivan la dedicatoria, pues de lo contrario se encontraría demasiada pretenciosa y porque solo podemos comprendernos unos a otros, pero sólo a sí mismo puede interpretarse cada uno.

La primera razón tiene su origen en el constante devenir, por ello aprovecho la oportunidad, pues quizás, muy a pesar mío, no se presente otra circunstancia oportuna para dejar evidencia por escrito de su estancia por el Mundo. Sin

embargo, estoy consciente; de que esta evidencia no implica, necesariamente, la inmortalidad; de nada sirven los manuscritos, si nadie les da vida.

La otra razón que me alienta a dedicar el presente trabajo a un solo individuo, es el hecho, de que en él se engloban, todos los conocimientos, experiencias, sentimientos, emociones y pensamientos producto de las situaciones, circunstancias y personas con las cuales he vivido y convivido. Resolviendo de esta forma el problema de no excluir a las personas o eventos importantes o de sobrevalorar, aquellos que son poco sobresalientes. Pero que indistintamente contribuyen, en mayor o menor grado, a cómo se llega a ser el que se es.

Por ende dedico este trabajo, el cual representa más de lo que aparenta, por todo lo que hay detrás de él, a todo lo que él conlleva, remite, e involucra, en el amplio sentido de la palabra a...

Enrique Ramos López.

*EL PRESENTE TRABAJO SE LLEVO ACABO EN LA
SECCIÓN DE QUÍMICA ANALÍTICA DE LA FACULTAD DE
ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN U.N.A.M.*

ÍNDICE

	Resumen	v
I.	Planteamiento del problema	1
II.	Objetivos	4
III.	Introducción	6
IV.	Aspectos generales del cobre	10
V.	Aspectos generales del 4-(2-piridilazo)resorcinol	14
VI.	Diseño experimental	17
VI.1.	Equipo	17
VI.2.	Reactivos	17
VI.3.	Soluciones	17
VI.4.	Metodología	19
VI.4.1.	Estabilidad de las soluciones	20
VI.4.2.	Confirmación de las constantes de protonación del 4-(2-piridilazo)resorcinol	20
VI.4.3.	Determinación de las constantes de estabilidad para el sistema cobre(II)-4-(2-piridilazo)resorcinol	21
VI.4.4.	Tratamiento de la información espectrofotométrica	23
VII.	Resultados y discusión	25

VII.1.	<i>Estabilidad de las soluciones</i>	28
VII.2.	<i>Confirmación de las constantes de protonación del 4-(2-piridilazo)resorcinol</i>	34
VII.3.	<i>Determinación de las constantes de estabilidad del sistema cobre(II)-4-(2-piridilazo)resorcinol</i>	42
VIII.	<i>Conclusiones</i>	52
IX.	<i>Referencias</i>	55
X.	<i>Apéndice 1.</i>	58
X.1.	<i>Equilibrio químico</i>	58
X.2.	<i>Constantes de equilibrio</i>	59
X.3.	<i>Tendencia a la reacción</i>	61
X.4.	<i>Interacción del medio en el equilibrio químico</i>	63
X.5.	<i>Actividad</i>	64
X.6.	<i>Fuerza iónica</i>	67
X.7.	<i>Constantes de estabilidad estequiométrica global</i>	68
XI.	<i>Apéndice 2.</i>	70
XI.1.	<i>Métodos que determinan el número de especies</i>	70
XI.2.	<i>Métodos que determinan la estequiometría de las especies</i> ...	72
XI.2.1.	<i>Método de las proporciones molares</i>	72
XI.2.2.	<i>Método de las variaciones continuas</i>	73

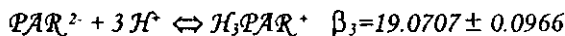
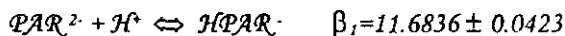
XI.3.	<i>Métodos que determinan constantes de equilibrio</i>	76
XII.	<i>Apéndice 3.</i>	78
XII.1.	<i>Programa TRIANG</i>	78
XII.2.	<i>Programa SQUAD</i>	80
XIII.	<i>Apéndice 4.</i>	83
XIII.1.	<i>Hoja de cálculo para la simulación de los espectros de absorción</i>	83
XIV.	<i>Apéndice 5.</i>	85
XIV.1.	<i>Prueba t-Student</i>	85
XV.	<i>Apéndice 6.</i>	89
XV.1.	<i>Espectros de absorción experimentales y simulados</i>	89
XVI.	<i>Apéndice 7.</i>	96
XVI.1.	<i>Diagramas de distribución del sistema cobre(II)-4-(2-piridilazo)resorcinol</i>	96

RESUMEN

Mediante la caracterización de un sistema químico se obtiene valiosa información, la cual involucra el conocimiento de su(s) constante(s) de equilibrio, que posteriormente puede ayudar a optimizar métodos analíticos ya existentes o al desarrollo de nuevos métodos.

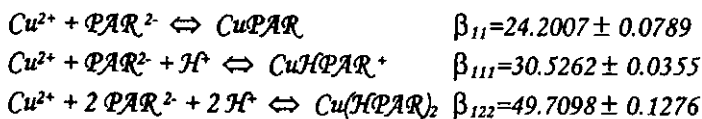
En el presente trabajo se planteó determinar las posibles especies y sus constantes de estabilidad para el sistema cobre(II)-4-(2-piridilazo)resorcinol en solución acuosa, a partir de datos espectrofotométricos, con la ayuda de los programas computacionales TRIANG y SQUAD, para tener un modelo químico confiable para este sistema a las condiciones establecidas (medio acuoso, $T=25^{\circ}\text{C}$, $I=1.0497\text{ M}$, a las proporciones $C_{\text{Cu(II)}}/C_{\text{PAR}}=1.24, 2.22, 2.73, 3.24, 3.70, 4.21, 4.73, 5.24, 7.75$ y a la proporción $C_{\text{PAR}}/C_{\text{Cu(II)}}=1.36$, en un intervalo aproximado de pH 's de 0.254 a 12.909).

Para alcanzar el objetivo propuesto fue necesario determinar primero la estabilidad de las soluciones de 4-(2-piridilazo)resorcinol en medio acuoso y las constantes de protonación de éste a las mismas condiciones experimentales de temperatura y fuerza iónica, las cuales se alimentaron al programa computacional SQUAD empleado para la determinación de las constantes de estabilidad en el sistema químico de interés. Las constantes de protonación globales obtenidas en este trabajo para el 4-(2-piridilazo)resorcinol a las condiciones de trabajo (medio acuoso, $T=25^{\circ}\text{C}$, $I=1.0497\text{ M}$ en un intervalo aproximado de pH 's de 0.008 a 13.285) son:



La elección de los mejores modelos químicos se hizo con base en: la convergencia, los parámetros estadísticos emitidos por los programas, las pruebas estadísticas realizadas y sobre todo en la simulación de los espectros de absorción, a partir de los datos generados por los programas y la construcción de los diagramas de distribución con las especies sugeridas en el modelo; información que posteriormente fue alimentada a una hoja de cálculo previamente diseñada para simular los espectros de absorción.

Determinándose que el modelo químico presente a las condiciones de trabajo ya mencionadas para el sistema cobre(II)-4-(2-piridilazo)resorcinol; así como sus respectivas constantes de estabilidad global asociadas a cada equilibrio químico presentes en el modelo, es el siguiente:



Además se encontró que a pH's ≤ 1.0 no se forman complejos entre el cobre(II) y el PAR a las condiciones de trabajo impuestas.

I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El cobre es considerado un metal muy apreciado por la humanidad debido a sus propiedades físicas y químicas características. ⁽¹⁾ Por su parte el 4-(2-piridilazo)resorcinol ha mostrado ser un buen agente quelante, ⁽²⁾ por esta razón se han diseñado, incluso, métodos cuantitativos para determinar ciertos iones metálicos, entre los que se encuentra el cobre. ⁽³⁾ Sin embargo, existe discrepancia en los valores reportados de las constantes complejométricas, asociadas a los equilibrios químicos propuestos para el sistema Cu(II)-PAR, como se puede apreciar en la tabla 1.1.

Las diferencias observadas; tanto en las especies químicas como en sus constantes asociadas, se puede deber no solo a la diversidad de las condiciones de trabajo empleadas en cada estudio - como son: el medio de disolución, la fuerza iónica, la temperatura y el intervalo de pH y proporciones entre el cobre (II) y el PAR - y a la escasa o nula información en ciertos intervalos de pH o proporciones entre el cobre (II) y el PAR, sino también a la inherente complejidad de este sistema, pues el 4-(2-piridilazo)resorcinol puede tener la capacidad de formar complejos del tipo ML_nH_z y ML_n .

Además en el artículo publicado por Hrdlicka A. y Langová M. ⁽³⁾ se determinó la presencia del complejo $CuH(PAR)^+$ y $CuPAR$, cuando hay un exceso de cobre(II) o cuando la solución es equimolar dentro del sistema. Pero cuando el 4-(2-piridilazo)resorcinol se encuentra en exceso, entonces se ve favorecida la formación del complejo 2:1 PAR/Cu(II).

Por las razones antes expuestas surge el presente trabajo - mismo que pretende utilizar la captación y compilación de los programas computacionales: TRIANG, el cual determina el número de especies que absorben radiación electromagnética; y el programa SQUAD, que es útil para determinar constantes de equilibrio, ⁽⁴⁾ los cuales han sido

usados en la sección de Química Analítica para la generación de trabajos destinados a determinar de manera confiable constantes de equilibrio en diversos sistemas químicos de interés - provocando la necesidad de establecer mediante el empleo de los programas computacionales el mejor modelo químico que permita conocer tanto a las posibles especies que se forman en este sistema, así como sus constantes de equilibrio a las condiciones establecidas de temperatura y fuerza iónica constante, estudiando todo el intervalo de pH, una serie de proporciones entre el cobre (II) y el PAR y en medio acuoso, que es el medio por excelencia de estudio en la sección.

Tabla 1.1. Constantes de Equilibrio reportadas para el sistema Cu(II)-PAR.

Equilibrio Propuesto	log β	Condiciones
$\beta_{12H}(Cu^{2+} + LH_3^+ \rightleftharpoons CuLH^+ + 2H^+)$	1.77 ⁽³⁾	Acuoso, $I=1.0^a$
	1.90 ⁽³⁾	10% acetona, $I=0.1^b$
$\beta'_{1H}(Cu^{2+} + LH \rightleftharpoons CuLH^+)^c$	16.72 ⁽³⁾	Acuoso, $I=1.0^a$
	16.55 ⁽⁵⁾	Acuoso.
	14.90 ⁽⁶⁾	Acuoso.
	14.80 ⁽⁷⁾	Acuoso T=25°C
	17.32 ⁽³⁾	10% acetona, $I=0.1^b$
	16.40 ⁽⁶⁾	50% dioxano.
	10.20 ⁽⁸⁾	2-10% dioxano.
$\beta_{1H}(Cu^{2+} + LH \rightleftharpoons CuLH^+)^d$	10.51 ⁽³⁾	Acuoso, $I=1.0^a$
	10.30 ⁽³⁾	10% acetona, $I=0.1^b$
$K_{a1}(CuLH^+ \rightleftharpoons CuL + H^+)$	-5.02 ⁽³⁾	Acuoso, $I=1.0^a$
	-5.30 ^(7,9)	Acuoso.
	-5.56 ⁽¹⁰⁾	50% dioxano.
	5.50 ⁽¹¹⁾	50% dioxano.
$\beta_1(Cu^{2+} + L^{2-} \rightleftharpoons CuL)^e$	17.29 ⁽³⁾	Acuoso, $I=1.0^a$
$\beta'_{1H}(Cu^{2+} + L^{2-} + H^+ \rightleftharpoons CuLH^+)$	22.81 ⁽³⁾	10% acetona, $I=0.1^b$
$\beta''_1(Cu^{2+} + L^{2-} \rightleftharpoons CuL)$	17.94 ⁽³⁾	10% acetona, $I=0.1^b$
$\beta'_{2H}(Cu^{2+} + 2L^{2-} + H^+ \rightleftharpoons CuL_2H^+)$	34.22 ⁽³⁾	10% acetona, $I=0.1^b$
$\beta'_{2H}(Cu^{2+} + L^{2-} + LH \rightleftharpoons CuL_2H^+)^f$	28.73 ⁽³⁾	10% acetona, $I=0.1^b$
$\beta''_2(Cu^{2+} + 2L^{2-} \rightleftharpoons CuL_2^{2-})$	26.17 ⁽³⁾	10% acetona, $I=0.1^b$
	9.10 ⁽⁶⁾	Acuoso.
	8.90 ⁽⁶⁾	50% dioxano.
	8.40 ⁽⁸⁾	2-10% dioxano.
$\beta_{2,2H}(Cu^{2+} + 2LH \rightleftharpoons CuL_2H_2)$	23.90 ⁽⁷⁾	Acuoso T=25°C

^a Proporciones $C_M/C_L = 100, 50, 25, 1$ y $C_L/C_M = 20$ a pH menores a 2.5.

^b Proporciones $C_L = C_M = 5.05 \times 10^{-3}$ M a 510 nm.

^c $\beta'_{1H} = \beta_{12H} / K_{a1}K_{a2} = \beta_{11H} / K_{a2}$.

^d $\beta_{1H} = \beta_{12H} / K_{a1}K_{a2} = \beta_{11H} / K_{a2}$.

^e $\beta_1 = \beta'_{1H}K_{a1}/K_{a2}$.

^f $\beta'_{2H} = \beta_{2H}K_{a2}$.

donde: "L" representa al PAR.

II. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- ✿ *Determinar las posibles especies y sus constantes de estabilidad para el sistema Cu(II)-PAR en solución acuosa, a partir de datos espectrofotométricos, con ayuda de los programas computacionales TRIANG y SQUAD, para tener un modelo químico confiable para este sistema.*

OBJETIVOS PARTICULARES

- ✿ *Realizar un análisis cinético mediante Espectrofotometría UV/Visible para determinar la estabilidad del agente complejante PAR en solución acuosa en función del pH.*
- ✿ *Confirmar las constantes de acidez del PAR mediante Espectrofotometría, con la ayuda de los programas computacionales TRIANG y SQUAD, para alimentarlas en los archivos empleados en la determinación de las constantes del sistema Cu(II)-PAR en solución acuosa.*
- ✿ *Determinar las constantes de estabilidad para el sistema Cu(II)-PAR en solución acuosa, a partir de información espectrofotométrica por medio del programa computacional SQUAD, con la finalidad de obtener un modelo químico confiable*

para dicho sistema a las siguientes condiciones de trabajo: $T=25^{\circ}\text{C}$, $I=1.0497\text{ M}$ en el intervalo de pH de 0.254 a 12.909.

- * Confirmar y Validar las constantes de equilibrio obtenidas, mediante la simulación de los espectros de absorción, contrastándolos con los experimentales, para establecer el modelo químico más adecuado que se encuentra presente en el sistema Cu(II)-PAR a las siguientes condiciones de trabajo: en medio acuoso, $T=25^{\circ}\text{C}$, $I=1.0497\text{ M}$ y en un intervalo de pH de 0.254 a 12.909.*

HIPÓTESIS

- * Si a partir de la información experimental alimentada a los programas, se obtienen resultados autoconsistentes, entonces es posible establecer, tanto los equilibrios como sus constantes de estabilidad a las condiciones de trabajo.*

III. INTRODUCCIÓN

El estudio de la naturaleza y estabilidad de las especies presentes en el sistema de interés, puede generar información sobre por qué y cómo reaccionan las especies involucradas, y posteriormente dichos conocimientos pueden ayudar, a optimizar métodos analíticos ya existentes o al desarrollo de nuevos métodos.

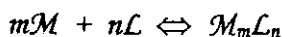
La caracterización de cualquier sistema químico, involucra entre otras cosas, la determinación de sus constantes de equilibrio, debido a que ésta nos proporciona información relacionada con la espontaneidad de la reacción, la estabilidad de los productos, la cuantitatividad de la reacción, la estequiometría de las especies presentes y por ende las diferentes especies involucradas.

La constante de equilibrio es el criterio más práctico y ampliamente usado para describir la espontaneidad de una reacción en equilibrio. Una reacción se halla en equilibrio, (ver § X.1.) si las concentraciones de sus componentes están de acuerdo con el valor numérico de esta constante, la cual es diferente para cada reacción química.

$$K_f/K_d = K^\circ = \{C\} \{D\}/\{A\} \{B\} \quad (1)$$

En donde: K_f/K_d es una constante única y conocida como la constante de equilibrio (K°), $\{C\}$, $\{D\}$; $\{A\}$ y $\{B\}$ corresponden a la actividad de los productos y reactivos respectivamente. La ecuación (3) es conocida como la relación de Guldberg y Waage⁽¹²⁾ (ver § X.2. y § X.3.).

Las constantes de equilibrio referidas a la interacción de un ion metálico con un ligando son comúnmente denominadas como constantes de estabilidad,⁽¹²⁾ las cuales son expresadas de manera general y con base en la relación de Guldberg y Waage de la siguiente forma:



$$K^\circ = \frac{[M_mL_n]}{[M]^m [L]^n} \quad (2)$$

En donde: M , L y ML representan al ion metálico, al ligando y al complejo metal-ligando, mientras que "m" y "n" son los coeficientes estequiométricos respectivamente (ver § X.4.).

La constante de estabilidad definida en la ecuación (2) es conocida como la constante de estabilidad termodinámica, la cual, se caracteriza por quedar expresada en función de las actividades (ver § X.5.) de cada una de las especies involucradas.

Debido a lo problemático que resulta calcular experimentalmente los coeficientes de actividad (ver § X.5.) y a que el trabajo experimental opera típicamente con concentraciones y no con actividades de las especies reaccionantes, resulta conveniente reescribir la constante de estabilidad termodinámica (ecuación (2)) en términos de la concentración y de los coeficientes de la actividad.

$$K^\circ = \frac{[ML]}{[M] [L]} \cdot (\gamma_{ML}/\gamma_M \gamma_L) \quad (3)$$

Si fuera posible asegurar que el término $\gamma_{ML}/\gamma_M \gamma_L$ permanezca constante (ver § X.6.); aún sin conocer dicho valor, entonces la expresión anterior sería:

$$K^\circ/(\gamma_{ML}/\gamma_M \gamma_L) = K = \frac{[ML]}{[M] [L]} \quad (4)$$

Esta nueva constante de estabilidad "K", definida por la ecuación (4) es conocida como la constante de estabilidad estequiométrica, la cual se caracteriza por quedar expresada en función de la concentración de cada una de las especies involucradas en la reacción.

La constante de estabilidad estequiométrica global (β) es otra forma de expresar un equilibrio químico suponiendo la formación del complejo en un solo paso, cuando más de un ligando puede coordinarse con un mismo ion metálico (ver § X.7.).

Con el objeto de determinar las constantes de equilibrio, se han desarrollado diversos procedimientos. Los más empleados son aquellos que utilizan información espectrofotométrica o potenciométrica.

Una vez generada la información, el procedimiento a seguir para la determinación de las constantes de equilibrio, puede resumirse en los siguientes pasos:

- 1. Identificar la naturaleza de cada una de las especies presentes en el sistema de estudio, que consiste en determinar el número de especies diferentes (ver § XI.1.) y la estequiometría de cada una de ellas (ver § XI.2.); es decir, obtener el valor de "m" y "n" en M_mL_n .*
- 2. Formular las constantes de estabilidad para cada una de las especies posibles en el sistema.*
- 3. Calcular el valor de las constantes de estabilidad (ver § XI.3.), previamente establecidas.*

El tratamiento de la información para determinar la naturaleza de las especies químicas y calcular sus respectivas constantes de estabilidad, puede realizarse mediante métodos gráficos o computacionales. Siendo estos últimos más confiables, debido a que cada determinación esta acompañada de un tratamiento estadístico, además, son capaces de refinar constantes de equilibrio en sistemas complicados (sistemas multicomponentes o multireaccionantes y en reacciones no cuantitativas o no espontaneas)⁽⁴⁾ y superar las limitaciones de los métodos gráficos (ver § XI.3.).

Mientras que los métodos gráficos son seguros sólo para sistemas simples, en particular para especies mononucleares con no más de tres ligandos; es decir, M_mL_n , donde "m"=1 y "n" ≤ 3. (12)

Razón por la cual se han diseñado toda una serie de programas computacionales para el refinamiento de constantes de equilibrio (ver § XI.3.), entre estos, se encuentra el programa SQUAD, el cual está escrito en lenguaje FORTRAN y ha demostrado ser un método computacional capaz de determinar constantes de equilibrio, incluso en equilibrios químicos que involucren especies mixtas o polinucleares con buenos resultados, (4) a partir de datos de absorbancia obtenidos a diferentes longitudes de onda y a diferente composición química del sistema (ver § XII.2.).

Por su parte TRIANG es un programa computacional desarrollado en lenguaje FORTRAN, que permite estimar el número de especies que absorben radiación electromagnética en un sistema químico, (4) facilitando el número de equilibrios químicos independientes que deben ser propuestos al programa SQUAD, con la ventaja de que TRIANG requiere, al igual que SQUAD, de los datos de absorbancia obtenidos a diferentes longitudes de onda en distintas soluciones, para realizar sus estimaciones (ver § XII.1.).

IV. Aspectos Generales del Cobre

El cobre es un elemento químico simbolizado como "Cu", de número atómico 29 y peso atómico de 63.546 g/mol. El cobre es un metal de color rojizo característico, dúctil, maleable y buen conductor del calor y de la electricidad. Sus propiedades más importantes se agrupan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Propiedades Físicoquímicas del Cobre. ⁽¹³⁾

Propiedades	Valor
Densidad (g/cm ³)	9.0
Dureza (diamante = 10)	3.0
Conductividad eléctrica (Hg = 1)	57.0
Conductividad térmica (Hg = 1)	46.0
Punto de fusión (°C)	1083.0
Punto de ebullición (°C)	2600.0

El cobre se encuentra fundamentalmente en la naturaleza, en forma de sulfuros. Los minerales de cobre más importantes son la calcopirita (CuFeS_2) y la calcosina (Cu_2S). Pueden citarse también los minerales oxigenados, por ejemplo, la cuprita (Cu_2O), la malaquita ($(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$), etc., aunque su valor industrial es bastante más limitado. También suele encontrarse el cobre en estado nativo. Dentro de la Tabla Periódica, el cobre encabeza el grupo Ib, formando parte de los elementos de transición.

Por pertenecer a estos elementos, el cobre presenta propiedades físicas y químicas características, ⁽¹⁾ que no son exclusivas de los elementos de transición, pero que exhiben un comportamiento bastante diferente del de cualquier otro tipo de elemento, representativo o de transición interna, tales como:

- * *Propiedades metálicas.*
- * *Actividad catalítica.*
- * *Estado de oxidación variable.*
- * *Formación de complejos.*
- * *Compuestos coloridos.*

La característica más apreciada, quizás por la Tecnología, son las propiedades metálicas que presentan los elementos de transición, incluido el cobre. Todos son metales de puntos de fusión y ebullición elevados y buenos conductores térmicos y eléctricos. Por lo general, son duros y resistentes y forman aleaciones entre sí. Gracias a un rasgo de la estructura de los sólidos metálicos, los cuales existen como una distribución reticular de iones positivos enlazados por electrones deslocalizados en todo el retículo; es decir, los electrones de valencia son compartidos por muchos átomos, de modo que cada electrón es atraído por varios núcleos. Los electrones son extremadamente móviles, lo que permite el paso de la corriente eléctrica y la propiedad de maleabilidad. Las aleaciones son el resultado de la capacidad de poder sustituir átomos metálicos por otros de similar tamaño o incluso por pequeños átomos no metálicos que no distorsionen crucialmente al retículo. Los carburos son un claro ejemplo de este tipo de aleaciones y de suma importancia en la fabricación de acero de todo tipo.⁽¹⁾

Casi todos los elementos de transición, incluyendo al cobre, tienen propiedades catalíticas, bien como elementos libres o como compuestos; debido a su capacidad de proporcionar trayectorias de baja energía a las reacciones, ya sea por la facilidad con que cambia de estado de oxidación o por formación de intermediarios apropiados. La catálisis que presenta el cobre y otros elementos de transición, es indispensable en la industria química y vital en muchos sistemas biológicos.

Se sabe que el cobre realiza funciones de transportador de oxígeno en algunos animales marinos; mientras que en el ser humano es cofactor en la absorción y movilización del hierro y se encuentra involucrado en las reacciones redox de alrededor de doce enzimas y en la pigmentación de la piel. (14)

El estado de oxidación del cobre o número de oxidación (que es la carga formal asignada a cada átomo de un elemento en particular dentro de un determinado compuesto) es de 1+ ó 2+; es decir, el cobre puede actuar como monovalente o divalente, siendo los compuestos del Cu (II) más estables. El Cu (I) en solución acuosa se reduce o se oxida con facilidad en cobre metálico (Cu^0) o en Cu(II), a menos que un agente complejante lo estabilice.

Muy probablemente la característica más importante para la Química Analítica es la propiedad del cobre para formar compuestos de coordinación, comúnmente denominados complejos, que son aquellos compuestos que contienen un átomo central o ion metálico circundado por diferentes grupos donadores de electrones denominados como ligandos, debido a que presentan propiedades características que facilitan su estudio. Siendo ampliamente usados en valoraciones complejométricas y en el análisis colorimétrico, debido al empleo de ligandos como: compuestos metalocrómicos (indicadores complejométricos), agentes enmascarantes, agentes precipitantes o redisolventes y como agentes para la extracción de iones metálicos en solución.

El cobre ejerce una fuerte atracción electrostática sobre moléculas o iones con pares de electrones no compartidos, o sea, electrones no enlazantes del mismo orbital. A estas moléculas o iones se les conoce como ligandos y al átomo individual que posee el par no compartido como átomo donador.

El número de coordinación del Cu^{2+} es igual a 4; este término se utiliza para indicar el número de átomos donadores asociados al átomo central. La forma o estereoquímica del complejo depende del número de coordinación y, desde el punto de vista del metal, esta

definido por la distribución de los átomos donadores circundantes; es decir, del efecto estérico. Generalmente los complejos del Cu^{2+} presentan una estereoquímica plana-cuadrada o tetraédrica⁽¹⁾ (figura 4.1.).

Los complejos de los elementos de transición son tan apreciados por la Química Analítica, porque la gran mayoría de ellos forman un complejo colorido que puede usarse como ensayo específico para ese ion metálico.



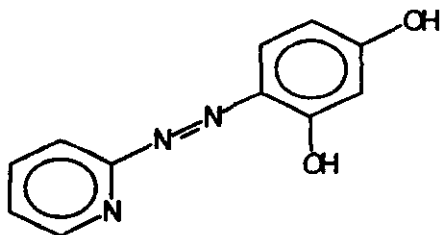
Estereoquímica	Configuración espacial
Tetraédrica	
Plana-cuadrada	

Figura 4.1. Estereoquímica de los complejos del Cu^{2+} .

Estas propiedades son las que han permitido la caracterización de los compuestos del cobre. Un gran número de métodos cualitativos o cuantitativos para el cobre se fundamentan en esta propiedad. Sin embargo, no todos los ligandos del Cu^{2+} pueden ser utilizados para determinar cuantitativamente a este ion metálico. La dificultad radica en que la formación del complejo, en algunos casos, es un proceso en etapas, debido a que esos agentes no satisfacen de manera inmediata todos sus requerimientos de coordinación. Un claro ejemplo que ilustra este hecho es la formación del ion $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$.⁽¹⁵⁾ Por tal motivo los químicos analíticos buscan reactivos que formen complejos estables al reaccionar con los iones metálicos y satisfagan sus requerimientos de coordinación para evitar los problemas inherentes en la formación de complejos por pasos.

V. Aspectos Generales del 4-(2-piridilazo)resorcinol

El 4-(2-piridilazo)resorcinol, comúnmente denominado PAR, de peso molecular igual a 215.211 g/mol y fórmula condensada $C_{11}H_9N_3O_2$ es un compuesto que pertenece al grupo de las azinas piridínicas. Obtenido generalmente a partir de una reacción de copulación entre el resorcinol y la 2-aminopiridina en medio alcohólico.



El PAR es un compuesto que se comercializa como polvo de color rojo intenso. Es ligeramente soluble en agua (5 mg/100 ml) y alcohol, pero se disuelve con gran facilidad en soluciones ácidas o básicas.

La sal disódica del PAR (Na_2L), es un polvo de color café, ligeramente higroscópico y fácilmente soluble en agua.

El 4-(2-piridilazo)resorcinol presenta tres constantes de protonación (tabla 5.1.). El PAR colorea de amarillo las soluciones ácidas, mientras que sus soluciones básicas presentan un color naranja.

Tabla 5.1. Constantes de Protonación del PAR (7)

Especie	pK_a
H^+PAR	12.30
H_2^+PAR	5.60
H_3^+PAR	2.75

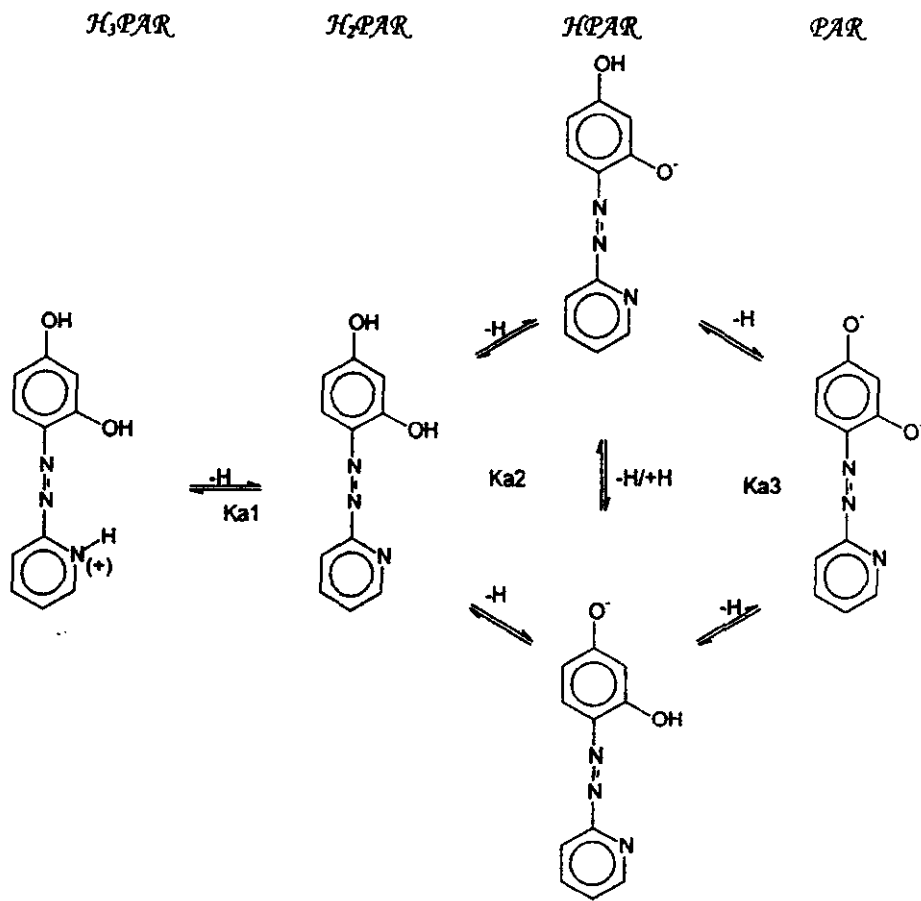


Figura 5.1. Disociación esquemática del 4-(2-piridilazo)resorcinol. ⁽¹⁶⁾

El 4-(2-piridilazo)resorcinol ha mostrado ser un buen agente quelante o ligando, ⁽²⁾ si se le compara con otras importantes azinas heterocíclicas como lo son el 4-(2-tiazolilazo)resorcinol (TAR) y el 4-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN). ^(2,3)

Un ligando puede ser simplemente un anión monoatómico, o una molécula o ion poliatómico que contienen oxígeno o nitrógeno como átomos donadores. En realidad, un ligando puede contener más de un átomo donador; así, un ligando con dos átomos donadores es bidentado. Los prefijos bi-, tri-, tetra-, penta- y hexa- indican dos, tres, cuatro, cinco y seis átomos donadores respectivamente. El PAR presenta un carácter bidentado o tridentado. ⁽¹⁾

El 4-(2-piridilazo)resorcinol puede formar quelatos coloreados solubles con una amplia variedad de iones metálicos, es considerado, en las últimas décadas, dentro de los indicadores complejométricos más importantes ⁽²⁾ (ver tabla 5.2.) y comúnmente usado en la determinación espectrofotométrica de una gran cantidad de metales, ^(2,16-18) incluyendo al cobre. ⁽³⁾

Tabla 1.1. Indicadores Complejométricos más importantes.

1-(2-piridilazo)-2-naftol, (PAN)
4-(2-piridilazo)resorcinol, (PAR)
Violeta de pirocatecol
Rojo de pirogalol
Sulfonazo III
Ácido 5-sulfosalicílico
4-(2-tiazolilazo)resorcinol, (TAR)
Naranja de xilenol

Este ligando ha sido utilizado también en procesos de separación por intercambio iónico y extracción líquido-líquido, ⁽¹⁹⁾ y como indicador en las titulaciones por precipitación de los siguientes aniones, con una solución de nitrato de plomo: MoO_4^{2-} , PO_4^{3-} , WO_4^{2-} y SO_4^{2-} . ⁽²⁰⁾

VI. DISEÑO EXPERIMENTAL

VI.1 Equipo.

- Espectrofotómetro Perkin Elmer UV/Visible de doble haz de luz. Modelo Lambda 18 y celdas de cuarzo con longitud de 10 mm.
- pHmetro Corning. Modelo Ion Analyzer 250 ($\Delta\text{pH}=0.001$); empleando un electrodo combinado con estándar interno de Ag^+/AgCl y calibrándose con solución amortiguadora de $\text{pH}=4.008$
- Baño termostataado MGW Lauda C 12. Modelo T-1 ($\Delta T=1.0^\circ\text{C}$).
- Celda termostataada de cinco bocas.
- Programas computacionales (TRIANG y SQUAD).

VI.2. Reactivos.

- Cloruro Cúprico(CuCl_2), J.T. Baker; 99.7%.
- 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR), J.T. Baker; 100%.
- Cloruro de Sodio (NaCl), Productos Químicos Monterrey; 99.5%.
- Ácido Clorhídrico (HCl), Merck; 37.2%.
- Hidróxido de Sodio (NaOH), J.T. Baker; 99.0%.

VI.3. Soluciones.

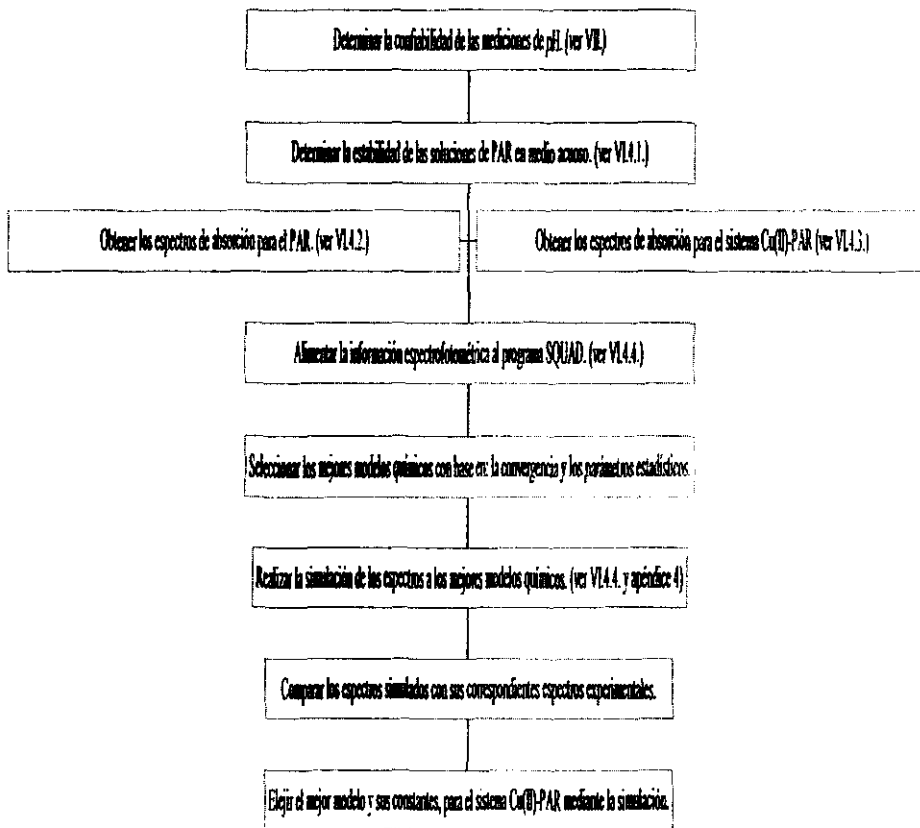
- Ácido Clorhídrico: Solución acuosa 1.0 M.
- Hidróxido de Sodio: Solución acuosa 1.0 M.

- 4-(2-piridilazo)resorcinol: Solución acuosa 8.4568×10^{-4} M; utilizada como solución stock. A partir de la cual se prepararon las soluciones acuosas 4.2284×10^{-5} M de PAR, con una fuerza iónica de 1.0497 M.
- Cobre (II): Solución acuosa 4.3277×10^{-4} M y 1.2983×10^{-5} M, con una fuerza iónica de 1.0497 M.

La fuerza iónica, en todas las soluciones, se impone con Cloruro de Sodio, debido a que se tiene conocimiento de que este electrolito, no modifica la longitud de onda de máxima absorción; es decir, no produce el corrimiento de las bandas, porque el ion cloruro absorbe a partir de 240 nm. (21)

Todas las soluciones y experimentos se realizaron utilizando agua desionizada.

Diagrama de Flujo



VI.4.1. Estabilidad de las soluciones.

1. Se tomaron alícuotas de una de las soluciones en estudio (tabla 6.1.) y se obtuvo su respectivo espectro de absorción en el intervalo de 200 a 900 nm.

Tabla 6.1. Soluciones en Estudio Cinético.

Condiciones	Soluciones		
	Cobre (II)	Cobre (II)	PAR
Concentración (M)	1.2983×10^{-5}	4.3277×10^{-4}	4.2284×10^{-5}
pH en estudio	6.839	6.839	0.224
			13.245

Las soluciones de PAR en medio ácido y básico se llevaron a la marca de aforo, con las respectivas soluciones de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio 1.0 M.

2. Se tomó otra muestra de la misma solución, después de transcurrido un tiempo determinado (al inicio cada 3 horas, después de 12 horas de iniciado el estudio a intervalos generalmente de 7 días) y se obtuvo el espectro de absorción a las mismas condiciones.
3. Se repitió el paso 2 hasta concluir con esa solución.
4. Se repitió del paso 1 al 3, hasta concluir con las soluciones a estudiar.

VI.4.2. Confirmación de las constantes de protonación del PAR,

1. Se vertió dentro de la celda termostataada 20 ml de una solución de PAR, de concentración 4.2284×10^{-5} M y fuerza iónica de 1.0497 M, que tenga un pH dentro del intervalo en estudio (entre un pH de 0.0 a 13.0). Manteniendo la temperatura a 25°C, durante todo el estudio.
2. Se registró el pH y el potencial.

3. Se retiró una muestra de la celda termostatada (con el volumen necesario para llenar la celda de cuarzo del espectrofotómetro) y se obtuvo el espectro de absorción en el intervalo de 270 a 710 nm.
4. Se desechó el sistema anterior.
5. Se repitió del paso 1 al 4, para todos los pH's analizados en el estudio.
6. Se realizó el tratamiento de la información espectrofotométrica para alimentar los programas computacionales.

VI.4.3. Determinación de las constantes de estabilidad, para el sistema Cu(II)-PAR,

1. Se vertió dentro de la celda termostatada 20 ml de una solución de PAR, de concentración $4.2284 \times 10^{-5} M$ y fuerza iónica de 1.0497 M, que tuviera un pH dentro de los pH's analizados en el estudio.
2. El sistema se agitó durante 1 minuto y se adicionó una solución de Cobre(II), hasta alcanzar la proporción deseada entre el metal y el ligando (ver tabla 6.2.).
3. Se dejó estabilizar el sistema y se registró el pH y el potencial, manteniendo la temperatura a 25°C durante todo el estudio.
4. Se retiró una muestra de la celda termostatada (con el volumen necesario para llenar la celda de cuarzo del espectrofotómetro) y se obtuvo el espectro de absorción en el intervalo de 270 a 710 nm.
5. Se regresó la muestra extraída a la celda termostatada.
6. Se repitió del paso 2 al 5, hasta concluir con todas las proporciones (ver tabla 6.2.).
7. Se desechó el sistema anterior.

Tabla 6.2. Adiciones de las Soluciones de Cobre(II) para alcanzar las Proporciones a estudiar.

Proporciones	ml de Cobre (II)
21.71 ^c	3.0 ^a
16.29 ^c	1.0 ^a
11.04 ^c	1.9 ^a
8.04 ^c	2.2 ^a
7.00 ^c	1.2 ^a
5.97 ^c	1.6 ^a
5.01 ^c	2.1 ^a
4.49 ^c	1.5 ^a
1.89 ^c	0.6 ^b
1.36 ^c	0.4 ^b
1.24 ^d	1.0 ^b
2.22 ^d	1.9 ^b
2.73 ^d	1.0 ^b
3.24 ^d	1.0 ^b
3.70 ^d	0.9 ^b
4.21 ^d	1.0 ^b
4.73 ^d	1.0 ^b
5.24 ^d	1.0 ^b
6.21 ^d	1.9 ^b
7.75 ^d	3.0 ^b
9.23 ^d	2.9 ^b

^a Para estas adiciones se emplea una solución de Cu(II) a una concentración de 1.2983×10^{-5} M.

^b Para estas adiciones se emplea una solución de Cu(II) a una concentración de 4.3277×10^{-4} M.

^c Proporciones correspondientes entre el ligando y el metal (PAR/Cu(II)).

^d Proporciones correspondientes entre el metal y el ligando (Cu(II)/PAR).

8. Se repitió del paso 1 al 7, hasta terminar con todos los pH's analizados en el estudio.
9. Se realizó el tratamiento de la información espectrofotométrica para alimentar los programas computacionales.

VI.4.4. Tratamiento de la información espectrofotométrica.

La información espectrofotométrica obtenida en el §VI.4.2. y sobre todo en el §VI.4.3. tuvo que reordenarse, de manera tal que cada archivo de entrada; tanto para TRIANG como para SQUAD, tuviera la información correspondiente a una misma proporción entre el metal y ligando; es decir, que esta variable independiente se mantuviera constante; mientras que el pH fuera variable en cada archivo de entrada.

En ambos subparágrafos (§), ya mencionados, el primer tratamiento realizado, fue el archivo de entrada correspondiente al programa TRIANG, debido a que los resultados emitidos por este programa serán de gran ayuda para facilitar el número de equilibrios químicos independientes que deben de ser propuestos en el programa SQUAD. En el apéndice 3. § XII.1., se muestra, como ejemplo uno de los archivos de entrada de TRIANG, en uno de los modelos teóricos propuestos.

Los archivos de entrada de TRIANG se realizaron utilizando toda la información espectrofotométrica obtenida para cada proporción metal/ligando y en algunos casos, la información total se subdividió, con la finalidad de corroborar el resultado obtenido, al utilizar la información completa.

La subdivisión de la información total se realizó, de tal forma que se generara un archivo que tuviera la información necesaria en torno a uno o varios pKa's bibliográficos; con el objeto de que el programa predijera el número de especies correspondientes a dicho(s) pKa('s).

Sin embargo, el número de longitudes de onda en los archivos de TRIANG con toda o parte de la información espectrofotométrica, fue constante, resultando ser de 45 longitudes de onda, producto de la división de 10 en 10 nm del intervalo trabajado.

Posteriormente se realizó el tratamiento de la información obtenida en el §VI.4.2. y §VI.4.3. para alimentar los archivos de entrada correspondientes al programa SQUAD. En el apéndice 3. § XII.2., se muestra, como ejemplo, uno de los archivos de entrada de este programa, en uno de los modelos teóricos propuestos.

Todos los archivos de entrada de SQUAD se programaron para iterar a un máximo de 100 ciclos y la información espectrofotométrica alimentada también se realizó de 10 en 10 nm, desde 270 a 710 nm.

Cabe señalar que a los mejores modelos teóricos obtenidos, con base en la convergencia y en los parámetros estadísticos generados por SQUAD y/o en las pruebas estadísticas, se les realizó una prueba, la cual ayuda a demostrar, que el modelo sugerido explica la información experimental. La prueba consiste en simular los espectros de absorción, mediante el uso de los coeficientes de absortividad a cada longitud de onda asociados a cada especie y del diagrama de distribución de las especies sugeridas en el modelo. Si los espectros de absorción simulados resultan ser equivalentes en los valores de absorbancia y en la tendencia de los espectros, con respecto a los espectros de absorción obtenidos experimentalmente para un mismo pH, entonces la prueba demuestra que el modelo sugerido, así como sus respectivas constantes de equilibrio y coeficientes de absortividad molar a cada longitud de onda calculadas por SQUAD, explica la información experimental alimentada.

Una vez obtenido el diagrama de distribución y los coeficientes de absortividad, fueron alimentados a una hoja de cálculo diseñada para la simulación de los espectros de absorción. En el apéndice 4. § XIII.1., se muestra, como ejemplo, una de las hojas de cálculo diseñadas para este fin.

VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para determinar que el electrodo utilizado durante la experimentación sigue un comportamiento pseudonernstiano; es decir, un comportamiento directamente proporcional del potencial en función del pH con una pendiente teórica de aproximadamente -59.16 volts, medidos ambos con el mismo electrodo a temperatura constante; lo cual permitiría conocer el intervalo de pH, (dentro del cual presenta un comportamiento lineal) en el cual las mediciones de este parámetro son confiables. Para ello, se graficaron los potenciales obtenidos a diferentes pH's y a temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, los cuales se agrupan en la tabla 7.1.

Tabla 7.1. Potenciales obtenidos a diferentes pH's.

pH	0.008	0.196	0.626	0.776	0.930	1.541	2.213	2.399	2.952	4.181	5.119	6.102
E (V)	224.7	223.0	195.2	183.3	175.5	113.6	90.6	78.3	48.0	-13.9	-72.0	-130.8
pH	6.983	8.158	9.132	9.422	10.058	10.618	11.136	11.685	12.105	12.524	13.285	
E (V)	-184.9	-244.7	-308.8	-330.0	-369.6	-402.8	-466.0	-467.4	-511.6	-525.1	-555.8	

Al graficar los valores de potencial en función del pH, se observa un comportamiento lineal entre estos dos parámetros en el intervalo de pH de 2.0 a 11.0 y una ligera desviación de la linealidad a $\text{pH}'s < 2.0$ y a $\text{pH}'s > 11.0$ (ver figura 7.1).

Al someter todos los valores agrupados en la tabla 7.1. a una regresión lineal se determinó un coeficiente de determinación (r^2) de 0.9986, lo cual indica que el 99.86% de la variación total en los datos es explicada por la ecuación obtenida de la regresión ($E = -59.7819 \text{ V} \cdot \text{pH} + 228.1190 \text{ V}$).

Se realizó un análisis de varianza con la finalidad de apoyar estadísticamente, el comportamiento lineal observado en la figura 7.1., entre los valores de potencial y pH

obtenidos por el electrodo empleado y constatar si el 0.14% de la variación total no explicada por la ecuación obtenida de la regresión en las mediciones, es significativa.

En la tabla 7.2. se resumen los resultados obtenidos mediante esta prueba estadística (ANADEVA), los cuales conducen al rechazo de la hipótesis nula, concluyéndose con un 95% de confianza que el 0.14% de la variación total no explicada por la ecuación obtenida mediante la regresión lineal en las mediciones es no significativa; por consiguiente, la información obtenida experimentalmente es evidencia suficiente para concluir que el potencial y el pH, medidos con el electrodo empleado en este trabajo, están relacionados linealmente.

Con respecto a la pendiente, se observa a simple vista que el valor obtenido a partir de la regresión lineal (- 59.7819 volts) es semejante a la pendiente que teóricamente debe presentar un electrodo de comportamiento nernstiano (- 59.16 volts). Con el objeto de constatar que la diferencia entre las pendientes no es significativa se realizó un intervalo de confianza al 95% (ver tabla 7.2.); encontrándose que tanto la pendiente teórica como la calculada, a partir de la regresión, se encuentran dentro del intervalo de confianza; lo cual implica, que el electrodo utilizado en la experimentación sigue un comportamiento pseudonernstiano.

Por lo tanto se concluye con base en lo observado en la figura 7.1. y en la tabla 7.2. que el electrodo empleado en la experimentación genera mediciones confiables dentro del intervalo de pH de 0.008 a 13.285.

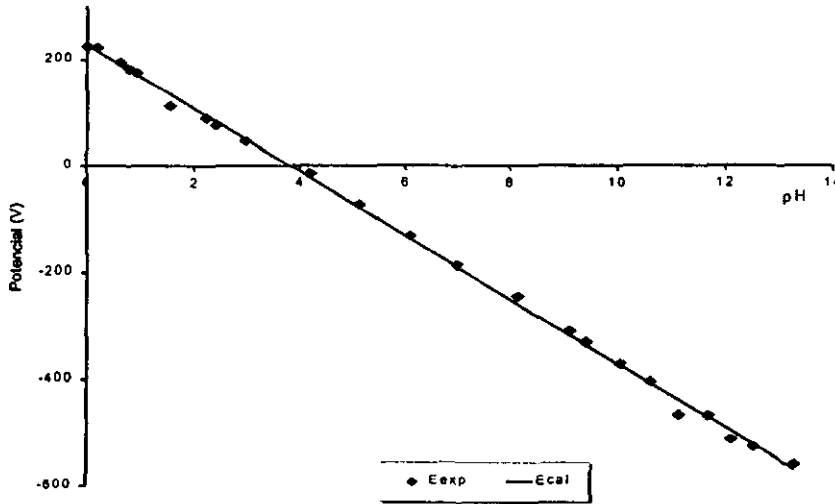


Figura 7.1. Gráfico de potencial en función del pH a $T=25^{\circ}\text{C}$.

Tabla 7.2. Pruebas estadísticas para las mediciones del electrodo.

Estadísticas de la regresión		Coefficientes	Inferior 95%	Superior 95%	
Coefficiente de correlación múltiple	0.9993	Intercepto	228.1190	220.2968	
Coefficiente de determinación	0.9986	Pendiente	-59.7819	-60.8043	
ANÁLISIS DE VARIANZA					
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	1	1671975.069	1671975.069	14787.21	2.1328×10^{-33}
Residuos	21	2374.447	113.068		
Total	22	1674349.517			

VII.1. Estabilidad de las soluciones.

Se tiene conocimiento de que el espectro de absorción es característico de cada compuesto (huella digital); por consiguiente, un cambio drástico en la forma de su espectro conduce generalmente, a un cambio en el compuesto de interés. Por otro lado, un cambio apreciable en la absorbancia, a la misma longitud de onda, implica un cambio en la concentración del compuesto. Ambos criterios son útiles para evaluar la estabilidad de un compuesto en solución, mediante el análisis de sus espectros de absorción con respecto al tiempo y válidos siempre y cuando no se adicione otro compuesto a la solución en estudio. Cabe señalar que algunos compuestos pueden tener espectros de absorción semejantes, por lo tanto al realizar un estudio cinético, empleando como parámetro de evaluación el espectro de absorción, se debe estar seguro de que en la solución en estudio se encuentre presente el compuesto de interés.

El estudio cinético del PAR al pH de la solución de 6.839, se realizó durante un lapso de tres meses, con la finalidad de demostrar que esta solución podía ser utilizada como una solución stock; evitando así los errores volumétricos e inherentes a la pesada, producto de la preparación de las soluciones. En la figura 7.2. no se observan diferencias significativas en la absorbancia de cada espectro o cambios drásticos en la forma del espectro de absorción con respecto al inicial (tiempo cero); por ende, se constata que la solución de PAR de concentración $4.2284 \times 10^{-5} \text{ M}$ a $\text{pH}=6.839$ y $I=1.0497 \text{ M}$ es estable al menos durante tres meses protegida de la luz, ya que se tiene conocimiento de que el 4-(2-piridilazo)resorcinol es fotosensible.⁽²²⁾

Para apoyar estadísticamente lo observado en la figura 7.2., se decidió realizar una prueba t-Student (ver apéndice 5.) entre las absorbancias, que resultan de promediar los valores de absorbancia presentes en un intervalo de 20 unidades de longitudes de onda, por arriba y por debajo con respecto a la longitud de onda, en la cual se presenta su

máxima absorción, para cada espectro de absorción a cada tiempo. Los resultados de esta prueba se resumen en la tabla 7.3.

Obteniendo, que la hipótesis nula no se rechaza; por lo tanto, se concluye con un 95% de confianza que no existe diferencia significativa entre cada espectro de absorción con respecto al inicial (tiempo cero). Por lo que esta prueba apoya el hecho de que la solución de PAR de concentración $4.2284 \times 10^{-5} \text{ M}$ a $\text{pH}=6.839$ y $I=1.0497 \text{ M}$ es estable durante el estudio; y por consiguiente, también es estable la solución de PAR de concentración $8.4568 \times 10^{-4} \text{ M}$ a $\text{pH}=6.839$ (solución stock), pues a partir de esta solución stock se preparó la solución de 4-(2-piridilazo)resorcinol de concentración $4.2284 \times 10^{-5} \text{ M}$ a $\text{pH}=6.839$ y $I=1.0497 \text{ M}$, la cual fue sometida al estudio cinético.

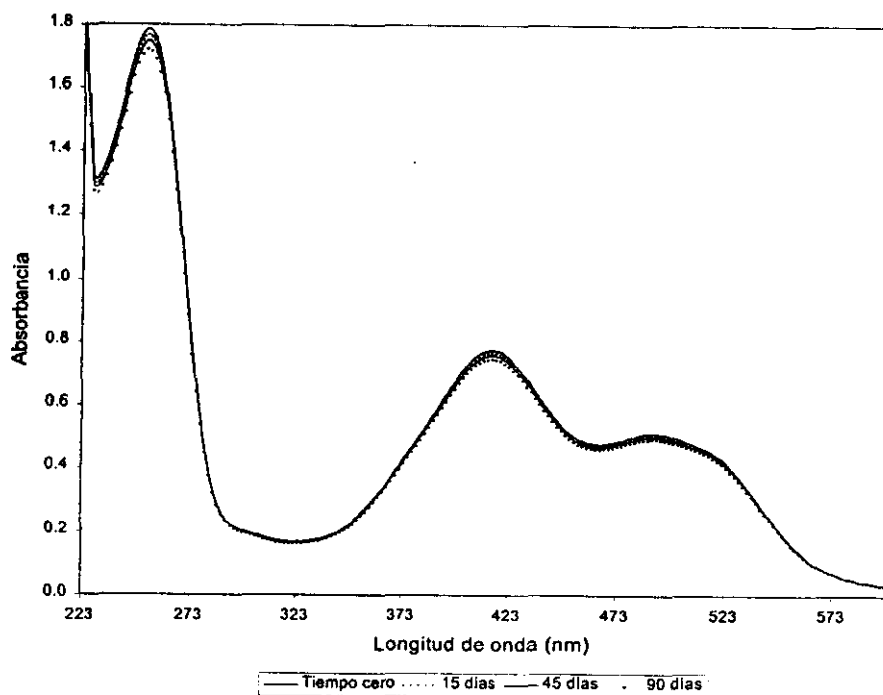


Figura 7.2. Estudio Cinético del PAR $4.2284 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH}=6.839$ y $I=1.0497 \text{ M}$.

Tabla 7.3. Prueba de t-Student para la solución de PAR 4.2284×10^{-5} M de 396 nm a 436 nm, $pH=6.839$ y $I=1.0497$ M.

	Tiempo cero	3 meses
Absorbancia promedio	0.72633	0.70415
Varianza	0.00179	0.00168
Observaciones	21	21
Varianza agrupada		0.00174
Grados de libertad		40
Estadístico t		1.72512
$P(T \leq t)$ dos colas		0.09223
Valor crítico de t (dos colas)		2.02107

En cuanto al estudio cinético del PAR en medio ácido y básico se llevó al término de 15 días.

Se encontró, en medio ácido ($pH=0.224$) a partir de lo observado en la figura 7.3., que la tendencia o forma de los espectros de absorción se mantiene constante con respecto al inicial (tiempo cero). Pero se observa un decremento apreciable en la absorbancia a los 15 días. Comparándolo con el espectro de absorción a tiempo cero, el decremento es alrededor de 0.1 unidades de absorbancia en su longitud de onda de máxima absorción (416 nm). Con la finalidad de apoyar y encontrar estadísticamente en qué momento el decremento en la absorbancia se hace significativo con respecto al inicial, se realizó su respectiva prueba t-Student entre las absorbancias, que resultan de promediar los valores de absorbancia presentes en un intervalo de 20 unidades de longitudes de onda, por arriba y por debajo, con respecto a la longitud de onda, en la cual se presenta su máxima absorción, para cada espectro de absorción a cada tiempo. Encontrándose que dicho decremento en la absorbancia se hace significativo con un 95% de confianza a partir de 36 horas después de iniciado el estudio (ver tabla 7.4.); debido a que el PAR pudo haber sufrido una hidrólisis ácida.

Con base en lo observado en la figura 7.3. y considerando los resultados obtenidos en la tabla 7.4., se concluye que la solución de PAR de concentración $4.2284 \times 10^{-5} \text{ M}$ a $\text{pH}=0.224$ y $I=1.0497 \text{ M}$ es estable durante 22 horas una vez preparada.

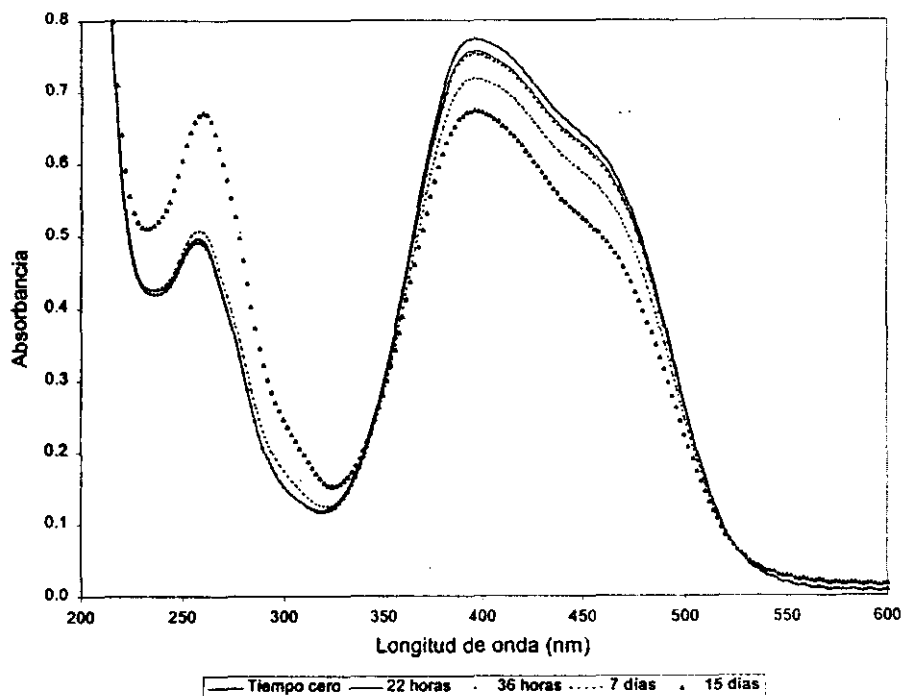


Figura 7.3. Estudio Cinético del PAR $4.2284 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH}=0.224$ y $I=1.0497 \text{ M}$.

Tabla 7.4. Prueba de t-Student para la solución de PAR $4.2284 \times 10^{-5} \text{ M}$ de 376 nm a 416 nm, $\text{pH}=0.224$ y $I=1.0497 \text{ M}$.

	Tiempo cero	22 horas	36 horas
Absorbancia promedio	0.74775	0.73079	0.72659
Varianza	0.00111	0.00104	0.00107
Observaciones	21	21	21
Varianza agrupada		0.00107	0.00109
Grados de libertad		40	40
Estadístico t		1.67574	2.08039
$P(T \leq t)$ dos colas		0.10159	0.04394
Valor crítico de t (dos colas)		2.02107	2.02107

Por su parte, al realizar el estudio cinético de la solución de PAR al pH de la solución de 13.245, se obtuvo que dicha solución es estable, debido a que no se observan diferencias drásticas en la forma de los espectros o apreciables en la absorbancia con respecto al inicial (tiempo cero) al graficar sus respectivos espectros de absorción a diferentes tiempos, agrupados en la figura 7.4.

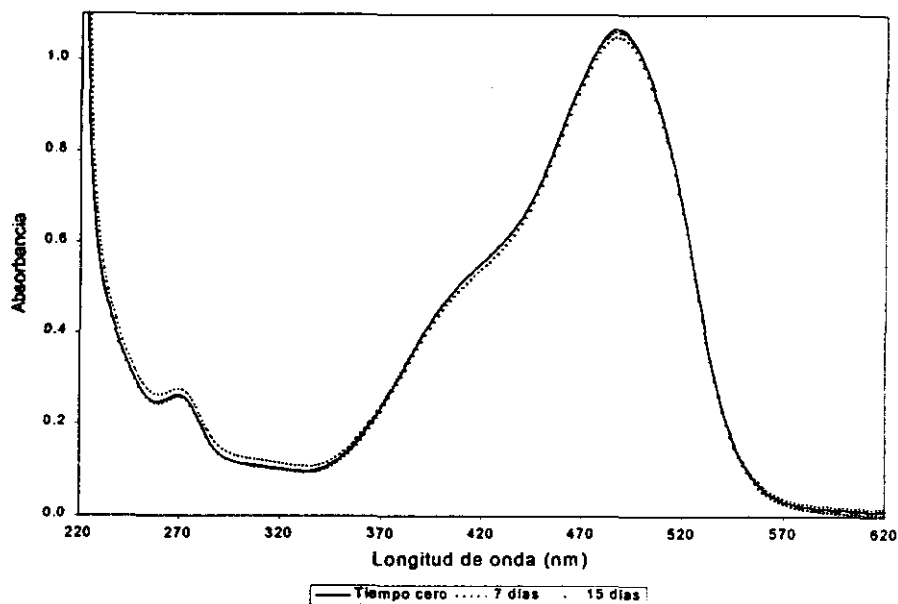


Figura 7.4. Estudio Cinético del PAR $4.2284 \times 10^{-5} M$, $pH=13.245$ y $I=1.0497 M$.

Para apoyar estadísticamente lo observado en la figura 7.4., se realizó su respectiva prueba estadística (*t-Student*) entre las absorbancias, que resultan de promediar los valores de absorbancia presentes en un intervalo de 20 unidades de longitudes de onda, por arriba y por debajo, con respecto a la longitud de onda, en la cual se presenta su máxima absorción, para cada espectro de absorción a cada tiempo. Resultando ser estable

la solución de PAR de concentración $4.2284 \times 10^{-5} \text{ M}$ a $\text{pH}=13.245$ y $I=1.0497 \text{ M}$, con un 95% de confianza en un lapso de al menos 15 días (tabla 7.5.)

Tabla 7.5. Prueba de t-Student para la solución de PAR $4.2284 \times 10^{-5} \text{ M}$ de 466 nm a 506 nm, $\text{pH}=13.245$ y $I=1.0497 \text{ M}$.

	Tiempo cero	15 días
Absorbancia promedio	1.01173	0.99589
Varianza	0.00238	0.00231
Observaciones	21	21
Varianza agrupada		0.00235
Grados de libertad		40
Estadístico t		1.05870
$P(T \leq t)$ dos colas		0.29609
Valor crítico de t (dos colas)		2.02107

Se concluye con base en lo observado en cada una de las figuras y en las pruebas estadísticas, que la solución de PAR de concentración $8.4568 \times 10^{-4} \text{ M}$ a $\text{pH}=6.839$ es estable, al menos, durante tres meses protegido de la luz. Razón por la cual se preparó el volumen necesario de esta solución, ya mencionada, para ser empleada durante todo el estudio experimental, debido a que resultó ser estable durante un periodo mayor de tiempo (3 meses), con respecto a las soluciones de PAR en medio ácido y básico; se encontró que la solución de PAR en medio básico ($\text{pH}=13.245$) resultó ser estable por un periodo de al menos 15 días, mientras que la solución de PAR en medio ácido ($\text{pH}=0.224$) es estable por un lapso de 22 horas. Al término del cual, no se garantiza la integridad de estas soluciones, no resultando apropiado trabajar con ellas.

Se decidió preparar un litro de cada una de las dos soluciones de Cu(II) de interés (de concentración $1.2983 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $4.3277 \times 10^{-4} \text{ M}$, ambas con $\text{pH}=6.839$ y $I=1.0497 \text{ M}$) para ser utilizadas durante todo el estudio; con la finalidad de evitar los errores

volumétricos e inherentes a la pesada, producto de la preparación de las soluciones. A través del estudio cinético realizado a las dos soluciones de cobre(II), ya mencionadas, se encontró que son estables al menos durante tres meses; además, se tiene conocimiento, de que las soluciones de Cu(II) son estables. (23)

Cabe señalar que para el caso particular de la solución de PAR a $pH=6.839$, se protegió de la luz, con la finalidad de asegurar que dicha solución podía seguir empleándose como una solución stock al momento de preparar las soluciones de PAR de concentración $4.2284 \times 10^{-5} M$ en medio ácido y básico y $I=1.0497 M$ necesarias para el trabajo experimental.

VII.2. Confirmación de las constantes de protonación del PAR.

Se sabe, que para datos espectrofotométricos obtenidos experimentalmente el error en las lecturas de transmitancia (ΔT) debe encontrarse en el intervalo de $0.005 \leq \Delta T \leq 0.010$.⁽⁴⁾ En nuestro caso particular, se determinó que la suma del error instrumental y volumétrico es del orden de 0.010.

Los resultados obtenidos mediante el programa TRIANG se resumen en la tabla 7.6.; los cuales resultan ser coherentes con el número de especies diferentes que presenta el 4-(2-piridilazo)resorcinol en solución acuosa, siendo de un total de cuatro especies distintas al analizar todo el intervalo de pH , e incluso los resultados obtenidos por TRIANG en los intervalos de pH , propuestos en la tabla 7.6. dentro de los cuales se esperan cierto número de especies de PAR, concuerdan con el número de especies sugeridas por el programa, con un error en las lecturas de transmitancia de 0.01.

Tabla 7.6. Número de especies calculadas por el programa TRIANG para el PAR

ΔT	pH 0-13		pH 0-2.5		pH 5-8		pH 10.5-13	
	estima	espera	estima	espera	estima	espera	estima	espera
0.007	4		2		3		2	
0.008	4		2		3		2	
0.009	4		2		3		2	
0.010	4	4	2	2	3	3	2	2
0.011	4		2		3		2	
0.012	4		2		3		2	
0.013	4		2		3		2	

dónde: "estima" significa, número de especies estimadas por TRIANG.

"espera" significa, número de especies esperadas de acuerdo a los pK_a 's bibliográficos.

La alimentación, de los equilibrios químicos pertenecientes al PAR al archivo de entrada del programa SQUAD, se realizó empleando el modelo teórico y los valores bibliográficos de sus respectivas constantes correspondientes a cada equilibrio del modelo, los cuales se reportan en la tabla 7.7. Los valores de las constantes de protonación del PAR, así como los datos estadísticos calculados por SQUAD se resumen en la tabla 7.8.

Si comparamos el valor de las constantes de protonación del PAR calculadas por SQUAD con los valores bibliográficos para cada equilibrio químico, no se observa una notable diferencia entre ellas. Sin embargo, las diferencias observadas pueden deberse a las condiciones experimentales, bajo las cuales se realizó la determinación de las constantes de protonación del PAR, reportadas bibliográficamente, y al método empleado (gráfico o computacional) para el cálculo de las respectivas constantes. Puesto que en la tabla 7.7. se resumen las condiciones a las cuales se determinaron las constantes de protonación del PAR, las cuales difieren de nuestras condiciones de trabajo. Además, se tiene conocimiento, que el cálculo de las constantes determinadas por Sommer et.al. ⁽²⁵⁾ e Iwamoto ⁽²⁴⁾ lo realizaron mediante métodos gráficos.

Tabla 7.7. Constantes de Protonación reportadas para el 4-(2-piridilazo)resorcinol.

Equilibrio químico	$\log \beta$	Condiciones
$L^2 + H^+ \rightleftharpoons HL^-$	$12.30 \pm 0.4^{(7)}$	$I=var.$ y $T=25^\circ C$
	$12.31^{(7)}$	$I=0.10 M$ y $T=25^\circ C$
	$12.49^{(24)}$	$I=var.$ y $T=25^\circ C$
	$11.90 \pm 0.03^{(25)}$	$I=0.10 M$ y $T=25^\circ C$
	$11.5235 \pm 0.0031^{(22)}$	$I=0.61 M$ y $T=25^\circ C$
	$11.6777 \pm 0.0023^{(22)}$	$I=0.41 M$ y $T=25^\circ C$
$L^2 + 2H^+ \rightleftharpoons H_2L$	$11.8221 \pm 0.0058^{(22)}$	$I=0.36 M$ y $T=25^\circ C$
	$17.90 \pm 0.1^{(7)}$	$I=var.$ y $T=25^\circ C$
	$17.81^{(7)}$	$I=0.10 M$ y $T=25^\circ C$
	$18.32^{(24)}$	$I=var.$ y $T=25^\circ C$
	$17.50 \pm 0.03^{(25)}$	$I=0.10 M$ y $T=25^\circ C$
	$16.5050 \pm 0.0071^{(22)}$	$I=0.61 M$ y $T=25^\circ C$
$L^2 + 3H^+ \rightleftharpoons H_3L^+$	$16.9772 \pm 0.0046^{(22)}$	$I=0.41 M$ y $T=25^\circ C$
	$17.1480 \pm 0.0173^{(22)}$	$I=0.36 M$ y $T=25^\circ C$
	$20.70 \pm 0.3^{(7)}$	$I=var.$ y $T=25^\circ C$
	$20.50^{(7)}$	$I=0.10 M$ y $T=25^\circ C$
	$20.60 \pm 0.06^{(25)}$	$I=0.10 M$ y $T=25^\circ C$
	$19.4340 \pm 0.0122^{(22)}$	$I=0.61 M$ y $T=25^\circ C$
$L^2 + 3H^+ \rightleftharpoons H_3L^+$	$19.9600 \pm 0.0088^{(22)}$	$I=0.41 M$ y $T=25^\circ C$
	$20.2028 \pm 0.0173^{(22)}$	$I=0.36 M$ y $T=25^\circ C$

donde: "var." significa variable y "L" representa al PAR.

Tabla 7.8. Resultados de SQUAD para el 4-(2-piridilazo)resorcinol.

Equilibrio químico	$\log \beta_{calculado} \pm \sigma_{cte}$	U	σ_{datos}
$L^2 + H^+ \rightleftharpoons HL^-$	11.6836 ± 0.0423		
$L^2 + 2H^+ \rightleftharpoons H_2L$	16.8861 ± 0.0933	1.2616×10^0	3.8480×10^{-2}
$L^2 + 3H^+ \rightleftharpoons H_3L^+$	19.0707 ± 0.0966		

donde: "U" es el valor de la minimización del ciclo de convergencia y "L" representa al PAR.

En la tabla 7.9. se agrupan las longitudes de onda de máxima absorción bibliográficas, las obtenidas experimentalmente y las longitudes de onda de máxima absorción de los espectros simulados para cada especie química del 4-(2-piridilazo)resorcinol involucradas en el modelo químico de la tabla 7.7.

Encontrando semejanza entre las longitudes de onda de máxima absorción de las especies H_3PAR , H_2PAR y PAR .

En cuanto a la especie H_2PAR no hay diferencia entre la longitud de onda de máxima absorción experimental y simulada; sin embargo, se observa una diferencia apreciable con su correspondiente longitud de onda de máxima absorción reportada bibliográficamente. Las diferencias observadas pueden deberse a la especie química empleada al momento de imponer una determinada fuerza iónica, la cual puede generar un corrimiento en el espectro de absorción, en un mayor o menor grado.

Tabla 7.9. Longitudes de onda de máxima absorción ($\lambda_{m\acute{a}x}$) para cada especie de PAR .

$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	H_3PAR	H_2PAR	H_1PAR	PAR
Bibliográficos	395 ⁽⁶⁾	383 ⁽⁶⁾	415 ⁽⁶⁾	485 ⁽⁶⁾
	395 ⁽³⁾	385 ⁽³⁾	413 ⁽³⁾	490 ⁽³⁾
Experimentales	395	390	415	488
Simulados	397	393	415	488

Como se tiene conocimiento de que los resultados de las pruebas o parámetros estadísticos son solo una parte de la evidencia sin llegar a interpretarse como definitivas, para considerar un modelo químico con la capacidad de explicar la información experimental, se decidió realizar la simulación de los espectros de absorción con base en el modelo propuesto en la tabla 7.7. El diagrama de distribución del PAR se construyó utilizando las constantes de protonación calculadas por SQUAD (ver tabla 7.8.); el

diagrama se muestra en la figura 7.5. a partir del cual y mediante el uso de los coeficientes de absortividad calculados por SQUAD se obtuvieron los espectros de absorción simulados (ver apéndice 4.1.), los cuales se agrupan en la figura 7.6.

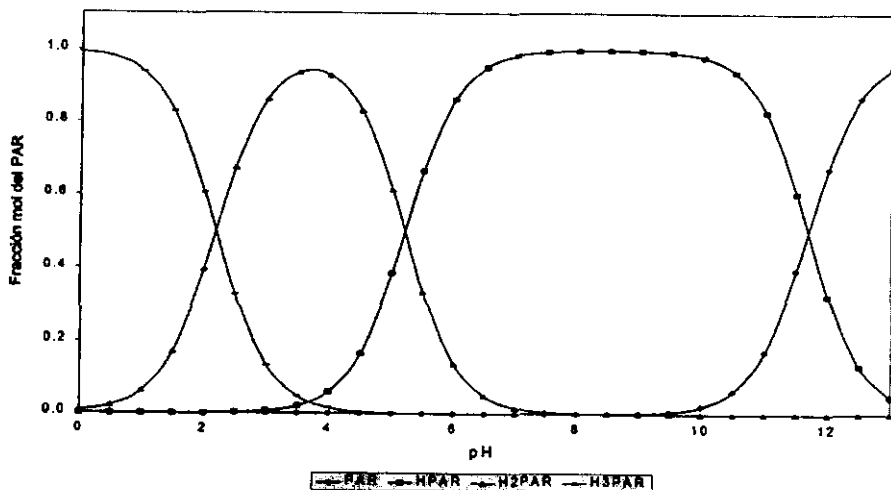


Figura 7.5. Diagrama de Distribución del 4-(2-piridilazo)resorcinol.

Si comparamos los espectros de absorción experimentales del PAR agrupados en la figura 7.7. con los simulados (figura 7.6.); a un mismo pH, no se observan diferencias apreciables en la forma de ambos espectros de absorción. Con el objeto de tener una mejor apreciación en la comparación entre los espectros de absorción simulados y experimentales del 4-(2-piridilazo)resorcinol, se agruparon en la figura 7.8. algunos espectros de absorción simulados y experimentales al mismo pH; los cuales fueran representativos de un pH ácido, neutro y básico.

Para apoyar estadísticamente que las diferencias observadas, al comparar los espectros de absorción experimentales con los simulados a un mismo pH, no son apreciables, se

eligieron arbitrariamente espectros de absorción experimentales y simulados que fueran representativos de un pH ácido, neutro y básico para realizarles su prueba t-Student a un mismo pH. Se determinó con un 95% de confianza que no existe diferencia significativa entre los espectros obtenidos experimentalmente y los simulados; por consiguiente, esta prueba estadística apoya el hecho, de que los espectros de absorción simulados son equivalentes a los espectros de absorción del 4-(2-piridilazo)resorcinol obtenidos experimentalmente, en cuanto a sus valores de absorbancia y a la tendencia de los espectros. Los resultados de esta prueba se ilustran en la tabla 7.10.

Tabla 7.10. Prueba t-Student para algunos de los espectros de absorción experimental y simulados del PAR

pH	Experimental	Simulado	Experimental	Simulado	Experimental	Simulado
	2.213	2.213	6.102	6.102	13.285	13.285
Absorbancia promedio	0.48914	0.46142	0.54983	0.54758	0.78111	0.76339
Varianza	0.00972	0.00681	0.01881	0.01812	0.06845	0.06444
Observaciones	11	11	11	11	11	11
Varianza agrupada		0.00827		0.01846		0.06645
Grados de libertad		20		20		20
Estadístico t		0.71482		0.03870		0.16115
$P(T \leq t)$ dos colas		0.48298		0.96951		0.87359
Valor crítico de t (dos colas)		2.08596		2.08596		2.08596

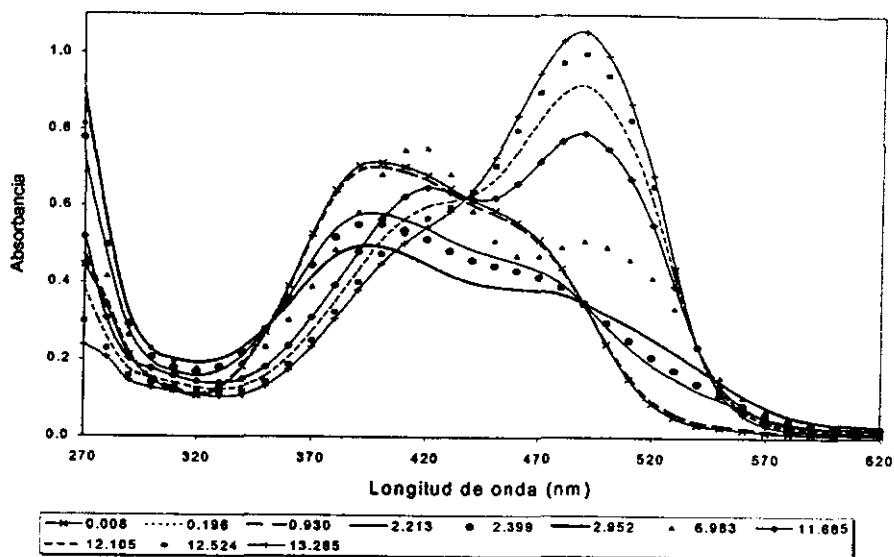


Figura 7.6. Espectros de Absorción Simulados del 4-(2-piridilazo)resorcinol.

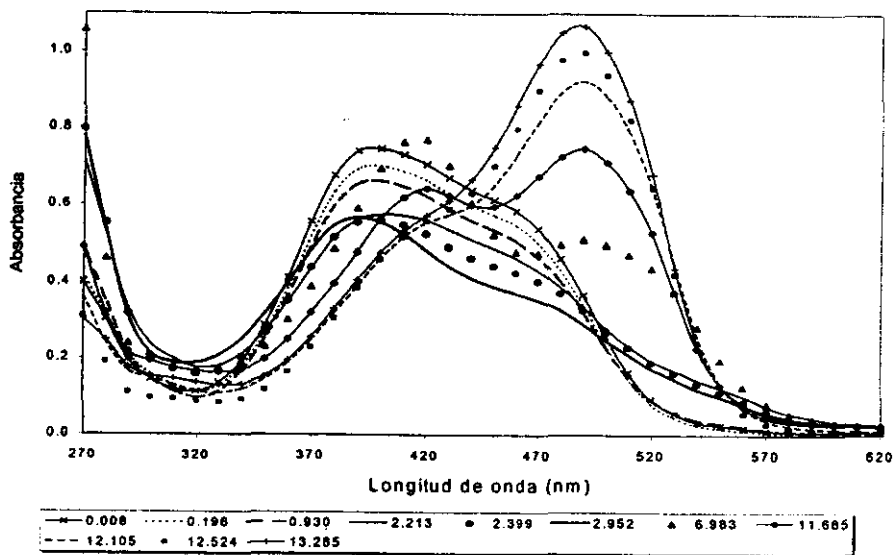


Figura 7.7. Espectros de Absorción Experimentales del 4-(2-piridilazo)resorcinol.

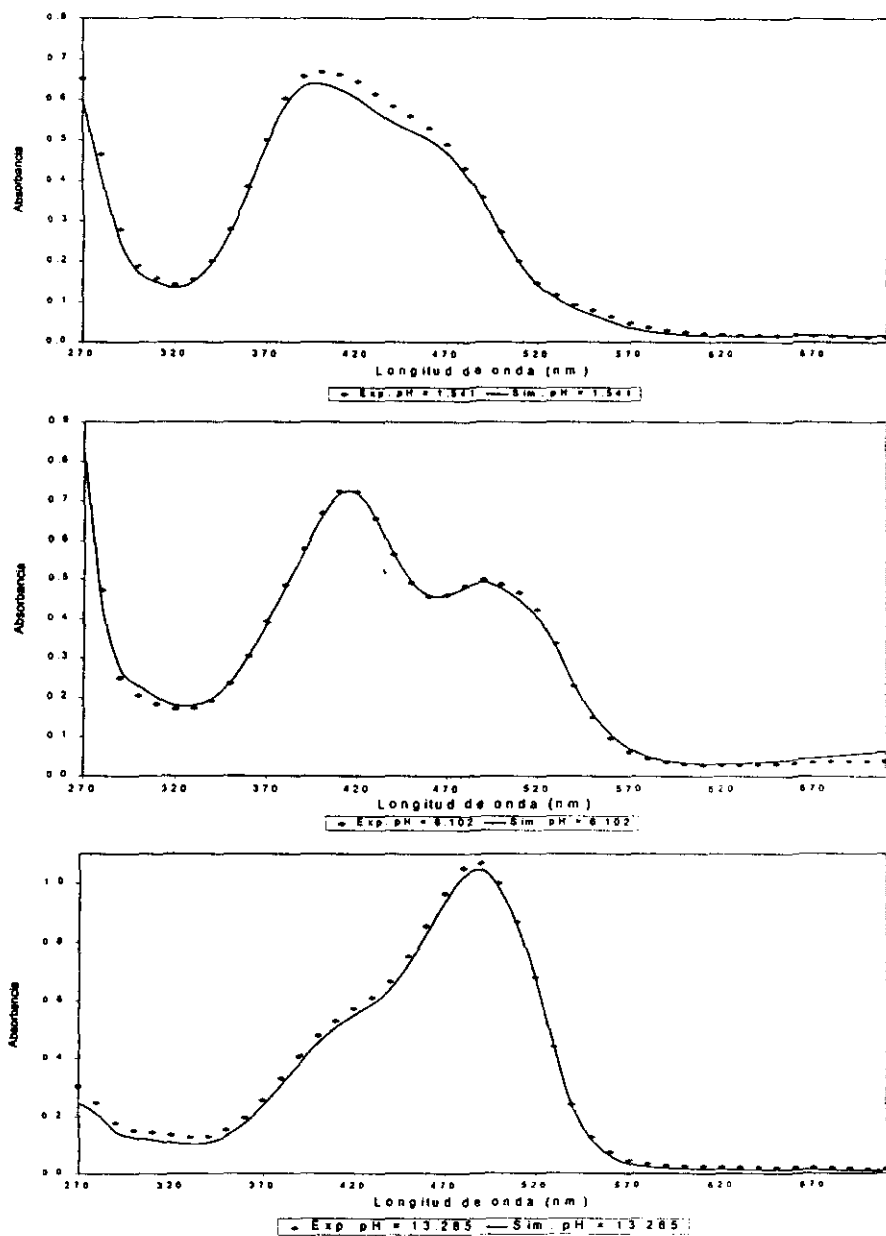


Figura 7.8. Comparación entre algunos Espectros de Absorción Simulados y Experimentales del PAR.

Con base en todas las pruebas realizadas, se concluye que tanto los coeficientes de absortividad, como las constantes de protonación calculadas por el programa SQUAD, correspondientes al 4-(2-piridilazo)resorcinol (ver tabla 7.8.); son una buena aproximación a las constantes reportadas bibliográficamente, porque explican la información espectrofotométrica obtenida experimentalmente. Por lo tanto, los valores refinados por el programa SQUAD para el 4-(2-piridilazo)resorcinol, pueden ser usados, para alimentar los archivos correspondientes al sistema Cu(II)-PAR; sobre todo, al momento de simular los espectros de absorción de este sistema.

VII.3. Determinación de las constantes de estabilidad del sistema Cu(II)-PAR.

Los resultados obtenidos por el programa TRIANG para cada información alimentada correspondiente a cada proporción entre el Cu(II) y el PAR se resumen en la tabla 7.11.

Tabla 7.11. Número de especies calculadas por el programa TRIANG para el sistema Cu(II)-PAR.

Proporción	ΔT						
	0.007	0.008	0.009	0.010	0.011	0.012	0.013
21.71 ^a	4	4	4	4	4	4	3
16.29 ^a	4	4	4	4	4	4	3
11.04 ^a	4	4	4	4	4	4	3
8.04 ^a	5	5	5	5	5	5	3
7.00 ^a	5	5	5	5	5	5	3
5.97 ^a	5	5	5	5	5	5	3
5.01 ^a	5	5	5	5	5	5	3
4.49 ^a	5	5	5	5	5	5	3
1.89 ^a	6	6	6	6	6	6	4
1.36 ^a	6	6	6	6	6	6	4
1.24 ^a	6	6	6	6	6	6	4
2.22 ^b	6	6	6	6	6	6	4
2.73 ^b	6	6	6	6	6	6	4
3.24 ^b	6	6	6	6	6	6	4
3.70 ^b	6	6	6	6	6	6	4
4.21 ^b	6	6	6	6	6	6	4
4.73 ^b	6	6	6	6	6	6	4
5.24 ^b	7	6	6	6	6	6	4
6.21 ^b	6	6	6	6	6	6	3
7.75 ^b	6	6	6	6	6	6	5
9.23 ^b	6	6	6	6	6	6	5

^a Proporciones correspondientes entre el ligando y el metal (PAR/Cu(II))

^b Proporciones correspondientes entre el metal y el ligando (Cu(II)/PAR)

El programa sugiere entre cuatro y cinco especies presentes en el sistema con la capacidad de absorber la radiación electromagnética a partir de la información espectrofotométrica obtenida en aquellas proporciones en donde la concentración de PAR es mayor a la concentración de Cu(II). Lo cual puede deberse a que la información espectrofotométrica obtenida en las proporciones PAR/Cu(II) 21.71, 16.29 y 11.04, corresponden prácticamente al PAR, por ello el programa sugiere cuatro especies, ya que el Cu(II) se encuentra en menor concentración con respecto al PAR y en caso de formarse algún complejo entre el Cu(II) y el PAR, este se encuentra también en una concentración menor, a tal grado que no se modifican sustancialmente los espectros de absorción obtenidos a estas proporciones (ver apéndice 6.); encontrando mucha semejanza, con respecto a la forma, entre estos espectros y los correspondientes al 4-(2-piridilazo)resorcinol (figura 7.7.).

En aquellas proporciones en las cuales el programa sugiere cinco especies, probablemente se deba a que la presencia de alguno de los complejos entre el Cu(II) y el PAR empieza a ser significativa en su concentración; lo cual parece lógico, ya que esto se presenta en aquellas proporciones en las cuales la diferencia entre la concentración del PAR y la del Cu(II) es mucho menor (en las proporciones PAR/Cu(II) 8.04, 7.00, 5.97, 5.01 y 4.49), con respecto a las tres proporciones anteriores.

Por otro lado se observa en la tabla 7.11. que el programa TRIANG sugiere seis especies a partir de la información espectrofotométrica obtenida en aquellas proporciones en donde la concentración de Cu(II) es mayor o aproximadamente igual a la concentración de PAR. Especies que corresponderían muy probablemente a los complejos Cu(II)-PAR, ya que el Cu(II) se encuentra en mayor cantidad con respecto al PAR, lo cual favorece la formación de sus respectivos complejos con el 4-(2-piridilazo)resorcinol.

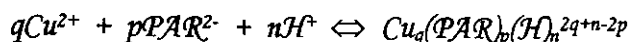
Por esta razón decidimos alimentar a todos los archivos de SQUAD correspondientes al sistema Cu(II)-PAR los cinco equilibrios químicos reportados bibliográficamente para

este sistema, los cuales se resumen en la tabla 7.12.; así como el equilibrio del hidroxocomplejo CuOH^+ ($\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{CuOH}^+$ $\log \beta = 6.3$ ⁽²⁶⁾) sumando un total de seis especies.

Tabla 7.12. Equilibrios químicos para el sistema Cu(II)-PAR

Equilibrio químico propuesto	$\log \beta_{qm}$
$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} \Leftrightarrow \text{CuL}$	21.8 ⁽⁷⁾
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{L}^{2-} \Leftrightarrow \text{CuL}_2^{2-}$	30.8 ⁽⁷⁾
$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{CuHL}^+$	27.1 ⁽⁷⁾
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{L}^{2-} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{CuHL}_2^-$	34.2 ⁽³⁾
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{L}^{2-} + 2 \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Cu(HL)}_2$	48.5 ⁽⁷⁾

Los equilibrios químicos agrupados en la tabla 7.12. corresponden al siguiente equilibrio generalizado:



En cada una de las proporciones entre el cobre y el PAR estudiadas se buscó el mejor modelo químico que explicara la información experimental alimentada, para lo cual se realizaron todas las posibles combinaciones que puede haber, con respecto a mantener fija o variable el cálculo de cada constante de estabilidad de cada equilibrio, entre los cinco equilibrios químicos encontrados bibliográficamente para el sistema Cu(II)-PAR (ver tabla 7.12.).

La evaluación de los modelos químicos se realizó con base en: la convergencia del modelo; y posteriormente, considerando los parámetros estadísticos calculados por el programa SQUAD, concernientes tanto a las constantes de estabilidad de cada equilibrio químico, como a los coeficientes de absortividad de cada especie involucrada en el modelo.

No fue posible determinar el modelo químico que explique la información experimental obtenida a las proporciones en las cuales la concentración de PAR es mayor que la de cobre (PAR/Cu(II) de 21.71, 16.29, 11.04, 8.04, 7.00, 5.97, 5.01, 4.49, y 1.89); porque, los parámetros estadísticos (σ_{cu} y σ_{conf}), fueron muy altos, del orden de 10 a 100 veces mayores con respecto al valor de la constante o del coeficiente de absortividad calculado por el programa SQUAD.

Lo expuesto en el párrafo anterior puede deberse a que el(los) complejo(s) entre el cobre y el PAR se encuentran en concentraciones tan pequeñas, debido a que el cobre limita la reacción de complejación, que prácticamente los espectros obtenidos en algunas proporciones son semejantes a la forma de los espectros de absorción del PAR (figura 7.7.); como se indicó en un párrafo anterior. Por lo tanto el programa SQUAD realizó los cálculos con una información que no es representativa de el(los) complejo(s) presente(s) en el sistema Cu(II)-PAR, obteniéndose por consiguiente parámetros estadísticos altos.

Por otro lado, fue posible determinar el modelo químico que explica la información experimental obtenida para la mayoría de las proporciones en las cuales la concentración de cobre es mayor o aproximadamente igual a la concentración de PAR, con base en la convergencia y en los parámetros estadísticos calculados por el programa.

En la tabla 7.13. se resumen los modelos que tuvieron la mejor convergencia en sus valores y parámetros estadísticos para cada proporción Cu(II)/PAR. Encontrándose dos modelos químicos como común denominador (modelo "M" y "E") entre las proporciones que si fue posible obtener su(s) modelo(s).

Se tomó la estrategia de trabajar con estos dos modelos, por la razón antes expuesta y porque los otros modelos a pesar de tener una buena convergencia no es lógico,

químicamente hablando, la existencia de ciertas especies químicas, a determinadas proporciones entre el Cu(II) y el PAR, como se puede constatar en el apéndice 7.

Ambos modelos presentan valores y parámetros estadísticos muy semejantes entre sí; por consiguiente, no se puede determinar hasta este momento, cual de los dos modelos explica mejor la información experimental. Por lo que ambos modelos se perfilan como buenas opciones; pues, se puede observar en la tabla 7.14.; que en promedio, la mayoría de las constantes de estabilidad calculadas por SQUAD para los equilibrios químicos involucrados tanto en el modelo "M" como en el modelo "E" son cercanas a las reportadas (ver tabla 7.12).

Tabla 7.13. Modelos Químicos con la mejor convergencia para el sistema Cu(II)-PAR.

Nombre del modelo	Equilibrios que involucra	Proporciones Cu(II)/PAR		
		\downarrow	$U (\times 10^{-1})$	$\sigma_{\text{datos}} (\times 10^{-2})$
M		1.24	2.7174	1.8884
		2.22	2.6288	1.8574
		2.73	2.6994	1.8821
	$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuL}$	3.24	2.4847	1.8058
	$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CuLH}^+$	3.70	1.9453	1.6471
	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{L}^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu(HL)}_2$	4.21	2.7316	1.8933
		4.73	2.6237	1.8556
		5.24	2.6247	1.8559
A	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{L}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuL}_2^{2-}$			
	$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CuLH}^+$	3.24	3.1624	2.0372
	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{L}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CuHL}_2^-$			
S	$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CuLH}^+$	2.22	2.5869	1.8425
	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{L}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CuHL}_2^-$	2.73	2.6776	1.8745
	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{L}^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu(HL)}_2$	4.21	2.7180	1.8886
		4.73	2.5102	1.8150
L	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{L}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuL}_2^{2-}$			
	$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CuLH}^+$	3.24	2.4446	1.7923
	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{L}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CuHL}_2^-$	4.21	2.6734	1.8743
	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{L}^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu(HL)}_2$			
E		1.36*	3.0195	1.9919
	$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuL}$	2.22	2.7400	1.8975
	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{L}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuL}_2^{2-}$	2.73	2.7318	1.8947
	$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CuLH}^+$	3.24	2.5671	1.8367
	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{L}^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu(HL)}_2$	3.70	1.9398	1.6460
		4.73	2.5016	1.8131
R	$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuL}$			
	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{L}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuL}_2^{2-}$	1.36*	3.0361	1.9961
	$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CuLH}^+$			

* corresponde a una proporción PAR/Cu(II) y "L" representa al PAR.

Tabla 7.14. Resultados de SQUAD correspondientes al modelo "M" y "E".

Proporción Cu(II)/PAR	Modelo "M" $\log \beta_{qm} \pm \sigma_{cu}$	Modelo "E" $\log \beta_{qm} \pm \sigma_{cu}$
1.36*		$\beta_{11} 25.0322 \pm 0.1462$
		$\beta_{12} 32.6866 \pm 0.1617$
		$\beta_{111} 30.4659 \pm 0.0385$
		$\beta_{122} 48.9636 \pm 0.2065$
1.24	$\beta_{11} 24.2007 \pm 0.0789$	$\beta_{11} 25.1533 \pm 0.1431$
	$\beta_{111} 30.5262 \pm 0.0355$	$\beta_{12} 31.1879 \pm 0.2306$
	$\beta_{122} 49.7098 \pm 0.1276$	$\beta_{111} 30.4818 \pm 0.0375$
		$\beta_{122} 48.3846 \pm 0.3057$
2.22	$\beta_{11} 24.1323 \pm 0.0589$	$\beta_{11} 25.1029 \pm 0.1160$
	$\beta_{111} 30.4319 \pm 0.0331$	$\beta_{12} 31.9441 \pm 0.2135$
	$\beta_{122} 49.9932 \pm 0.1223$	$\beta_{111} 30.4095 \pm 0.0335$
		$\beta_{122} 49.7177 \pm 0.1731$
2.73	$\beta_{11} 24.1231 \pm 0.0559$	$\beta_{11} 25.1305 \pm 0.1143$
	$\beta_{111} 30.3838 \pm 0.0337$	$\beta_{12} 32.1044 \pm 0.2070$
	$\beta_{122} 50.0370 \pm 0.1231$	$\beta_{111} 30.3728 \pm 0.0347$
		$\beta_{122} 49.8784 \pm 0.1815$
3.24	$\beta_{11} 24.1242 \pm 0.0507$	$\beta_{11} 25.0020 \pm 0.1155$
	$\beta_{111} 30.3606 \pm 0.0365$	$\beta_{12} 31.9983 \pm 0.2175$
	$\beta_{122} 50.0476 \pm 0.1214$	$\beta_{111} 30.3498 \pm 0.0378$
		$\beta_{122} 49.8149 \pm 0.1800$
3.70	$\beta_{11} 24.1222 \pm 0.0558$	$\beta_{11} 24.2543 \pm 0.1069$
	$\beta_{111} 30.3296 \pm 0.0311$	$\beta_{12} 31.1998 \pm 0.2361$
	$\beta_{122} 49.9850 \pm 0.1237$	$\beta_{111} 30.3382 \pm 0.0330$
		$\beta_{122} 50.0457 \pm 0.1431$
4.21	$\beta_{11} 24.0538 \pm 0.0547$	
	$\beta_{111} 30.3005 \pm 0.0357$	
	$\beta_{122} 49.8948 \pm 0.1254$	
4.73	$\beta_{11} 23.9843 \pm 0.0559$	$\beta_{11} 24.6540 \pm 0.1031$
	$\beta_{111} 30.2757 \pm 0.0357$	$\beta_{12} 32.4847 \pm 0.2268$
	$\beta_{122} 49.9426 \pm 0.1226$	$\beta_{111} 30.3080 \pm 0.0377$
		$\beta_{122} 50.1566 \pm 0.1616$
5.24	$\beta_{11} 23.9644 \pm 0.0574$	
	$\beta_{111} 30.2975 \pm 0.0349$	
	$\beta_{122} 50.2161 \pm 0.1093$	
7.75	$\beta_{11} 23.6323 \pm 0.0686$	
	$\beta_{111} 30.2302 \pm 0.0410$	
	$\beta_{122} 49.9054 \pm 0.1310$	

* corresponde a una proporción PAR/Cu(II).

Como se tiene conocimiento de que las pruebas y parámetros estadísticas son solo un apoyo para la toma de decisión, sin llegar a interpretarse como definitivas, se decidió realizar la simulación de los espectros de absorción, tomando como base para la construcción de cada diagrama de distribución a cada proporción, los equilibrios involucrados en el modelo y sus respectivas constantes calculadas por SQUAD. En la figura 7.9. se muestra uno de los diagramas correspondientes al sistema Cu(II)-PAR mientras que en el apéndice 7. se agrupan los diagramas de distribución empleados, correspondientes a las proporciones entre el cobre y el PAR, en las cuales fue posible obtener su(s) modelo(s).

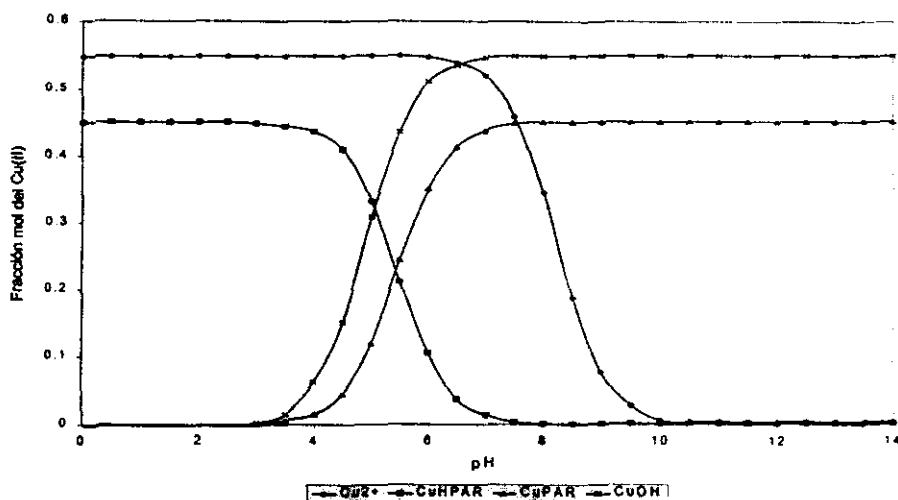


Figura 7.9. Diagrama de Distribución del sistema Cu(II)-PAR a la proporción de Cu(II)/PAR=2.22

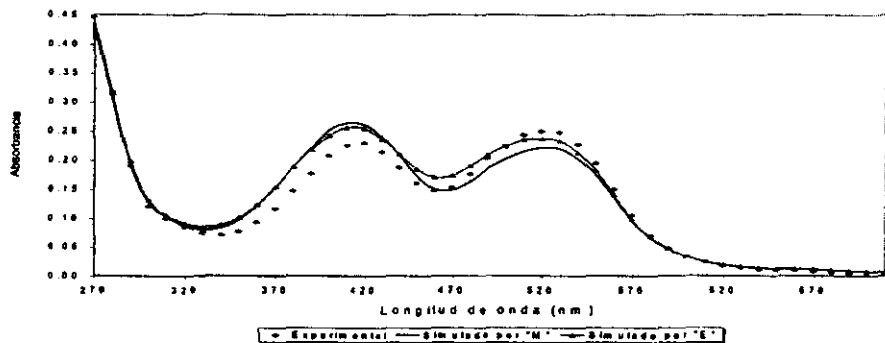
A través de la simulación se pudo determinar cual de los dos modelos agrupados en la tabla 7.14. explica mejor la información espectrofotométrica experimental. Cabe señalar que no todos los modelos agrupados en la tabla 7.14. se sometieron a la simulación,

debido a que algunos de ellos (modelo "E" a la proporción PAR/Cu(II)=1.36 y los modelos "M" a las proporciones Cu(II)/PAR=4.21, 5.24 y 7.75), presentaron desviaciones estándar sobre los coeficientes de absorptividad molar del orden de 10 veces mayores con respecto al valor del coeficiente de absorptividad calculado por el programa SQUAD.

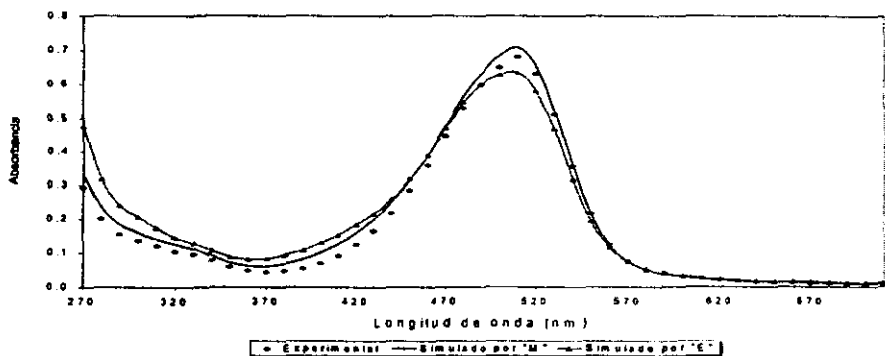
Determinándose que el modelo "M" tiene mayor capacidad para explicar la información, con respecto al modelo "E", como se puede apreciar en el apéndice 6. Pues se observa que la forma de los espectros simulados mediante el modelo "M" es más parecida a la forma que presentan los espectros de absorción experimentales, lo cual es un indicativo de su mejor capacidad de explicación y por consiguiente, este modelo químico, entre todos los demás resulta ser más probable y lógico de existir, químicamente hablando. En la figura 7.10. se agrupan algunos espectros de absorción experimentales y simulados mediante el modelo "M" y "E" al mismo pH.

Cabe señalar, que tanto el modelo "M" como el "E" no son capaces de simular los espectros de absorción experimentales correspondientes a los pH's muy ácidos (0.0, 0.2, 0.6, 0.8 y 1.0). Lo cual nos hace pensar, que probablemente a pH's menores ó igual a 1.0 no se forma ningún complejo entre el Cu(II) y el PAR; por consiguiente, los espectros experimentales que observamos a esos pH's (ver apéndice 6.); se deben al PAR, pues si los comparamos con los correspondientes espectros de absorción experimentales a los mismos pH's ($\text{pH}'s \leq 1.0$) del PAR (figura 7.7.) resultan ser muy semejantes, tanto en forma como en el valor en sus absorbancias.

Espectros de Absorción a la proporción Cu(II)/PAR = 3.24 a pH = 2.676



Espectros de Absorción a la proporción Cu(II)/PAR = 2.22 a pH = 11.676



Espectros de Absorción a la proporción Cu(II)/PAR = 2.22 a pH = 13.022

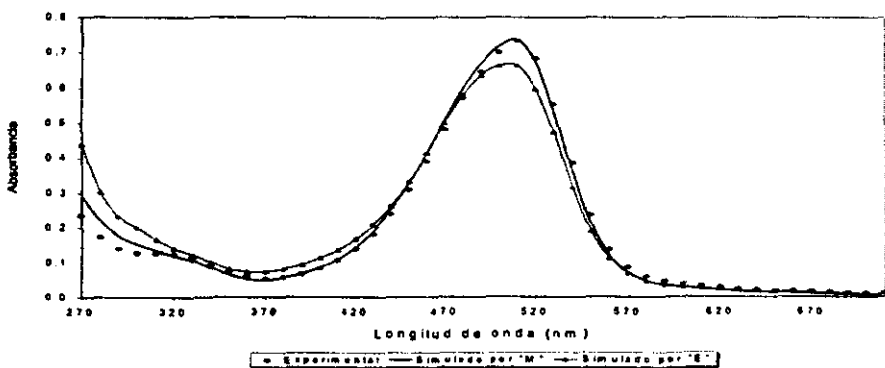
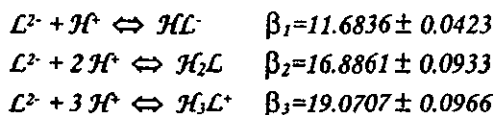


Figura 7.10. Comparación entre algunos Espectros de Absorción Simulados y Experimentales del sistema Cu(II)-PAR.

VIII. CONCLUSIONES

Al realizar el estudio cinético del 4-(2-piridilazo)resorcinol, se encontró que este compuesto es estable durante tres meses en solución acuosa y protegido de la luz, a una concentración de 8.4568×10^{-4} M a $\text{pH}=6.839$. Además, se determinó que el PAR en solución acuosa en concentración 4.2284×10^{-5} M a $\text{pH}=0.224$ y $I=1.0497$ M es inestable después de 22 horas a partir de su preparación. Mientras, que la solución de PAR en medio acuoso de concentración 4.2284×10^{-5} M a $\text{pH}=13.245$ y $I=1.0497$ M es estable por más tiempo, con respecto a la solución de 4-(2-piridilazo)resorcinol en medio ácido, resultando ser estable por un periodo de al menos 15 días.

Se confirmó, a partir de los resultados calculados por el programa TRIANG, que el PAR, presenta cuatro especies químicas diferentes al estudiar el intervalo de pH de 0.008 a 13.285. Además, se determinaron las constantes globales de protonación, concernientes a los equilibrios entre estas cuatro especies de PAR, a partir de los valores y parámetros estadísticos calculados por el programa SQUAD.



donde: "L" representa al PAR,

Mediante la comparación de los espectros de absorción experimentales, correspondientes al 4-(2-piridilazo)resorcinol, con los simulados, obtenidos a partir de la información calculada por SQUAD se confirmó que las constantes de protonación del PAR calculadas, explican la información espectrofotométrica del PAR, obtenida

experimentalmente a las condiciones de trabajo (en medio acuoso, $T=25^{\circ}\text{C}$, $I=1.0497\text{ M}$ y pH 's de 0.008 a 13.285).

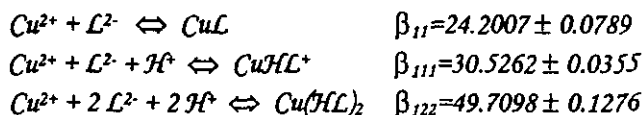
Por lo tanto, los valores calculados por SQUAD para el 4-(2-piridilazo)resorcinol concernientes a sus constantes de protonación y coeficientes de absortividad molar, pertenecientes a cada especie química de este compuesto, son buenos resultados con respecto a las constantes reportadas, cuyas diferencias son debidas a las condiciones de trabajo y al método empleado para el cálculo de sus respectivas constantes.

Con respecto al sistema Cu(II)-PAR , resultaron tener buena convergencia en sus parámetros estadísticos calculados por el programa SQUAD, solo 6 modelos químicos de los 32 modelos propuestos, para aquellas proporciones, en las cuales la concentración del cobre(II) es mayor o aproximadamente igual a la concentración del PAR. Puesto que en aquellas proporciones, en las cuales la concentración de PAR es mayor a la concentración de cobre(II) no se determinó ningún modelo químico, de los 32 modelos, que tuviera buena convergencia.

Mediante los diagramas de distribución, los parámetros estadísticos asociados a los coeficientes de absortividad molar y sobre todo a la comparación de los espectros de absorción experimentales, correspondientes al sistema Cu(II)-PAR , con los simulados, obtenidos a partir de la información calculada por SQUAD se confirmó que de los 6 modelos, solo uno de ellos (modelo "M") explica la información espectrofotométrica obtenida experimentalmente a las condiciones de trabajo (en medio acuoso, $T=25^{\circ}\text{C}$, $I=1.0497\text{ M}$ y pH 's entre 0.254 y 12.909 aproximadamente).

Por ende, es posible establecer, que los complejos entre el cobre(II) y el 4-(2-piridilazo)resorcinol involucrados en el modelo "M" son los complejos que están presentes en el sistema de interés (sistema Cu(II)-PAR); y por consiguiente, los valores calculados para dicho modelo por el programa SQUAD, concernientes a sus constantes de estabilidad global y coeficientes de absortividad molar, pertenecientes a cada complejo

involucrado en el modelo químico, corresponden bajo las condiciones de trabajo ya mencionadas, a los siguientes equilibrios de complejación:



donde: "L" representa al PAR,

Mediante la obtención de este modelo químico para el sistema Cu(II)-PAR, se corroboró la presencia, reportada bibliográficamente, ⁽²⁾ de los complejos CuPAR y CuHPAR⁺, cuando hay un exceso de cobre(II) o cuando la solución es equimolar dentro del sistema. Y se obtuvieron constantes de estabilidad semejantes a las reportadas, cuyas diferencias son debidas a las condiciones establecidas de fuerza iónica y medio de disolución.

Además se determinó con base en la simulación de los espectros de absorción para el sistema Cu(II)-PAR, que a pH's ≤ 1.0 son condiciones de pH no propicias para efectuarse alguna reacción de complejación entre el cobre(II) y el 4-(2-piridilazo)resorcinol, que diera lugar a la formación de alguno de los complejos presentes en este sistema, sobre todo del tipo CuHPAR⁺ ó Cu(HPAR)₂.

IX. REFERENCIAS

1. Earnshaw, A. y Harrington; T.J.; *Química de los elementos de transición*; Editorial El Manual Moderno; México, 1977.
2. Russeva E., Kubán V., Jancár L., Havel J.; *Collection of Czechoslovak Chemical Communication*; 1979; 44; 374.
3. Hrdlicka A., Langová M.; *Collection of Czechoslovak Chemical Communication*; 1980; 45; 1502.
4. Morales Perez, A.; *Estudios de sistemas químicos multirreaccionantes en soluciones acuosas por métodos espectrofotométricos con el programa SQUAD y otros métodos computacionales*; Tesis de Maestría; FES-Cuautitlán; UNAM; 1993.
5. Hnilicková M. y Sommer L.; *Collection of Czechoslovak Chemical Communication*; 1961; 26; 2189.
6. Geary W. J., Nickless G. Y Pollard F. H.; *Anal. Chim.*; 1962; 26; 575.
7. Martell, A. E. and Smith, R. M.; *Critical stability constants*; vol. 5: First Supplement; Plenum Press; New York and London, 1982.
8. Wada H., Nakagawa G. Y Nippon Kagaku Zasshi; 1964; 85; 549; Chem. Abstr.; 62; 1057f.
9. Iwamoto F.; *Bull. Chem. Soc. Jap.*; 1961; 34; 605.
10. Stanley R. W. Y Cheney G. E.; *Talanta*; 1966; 13; 1619.
11. Corsini A., Fernando Q. y Freiser H.; *Inorg. Chem.*; 1963; 2; 224.
12. Hartley; F.R., Burgess, C. and Alcock, R.; *Solution equilibria*; Edition Ellis Horwood Limited; Great Britain.
13. Nekrasov, B.; *Química general*; Editorial De PAZ; Moscú, 1975.
14. Whitten Kenneth W.; *Química general*; Editorial Interamericana; México, 1988.

15. Masterton, L. W.; *Química general superior*; Editorial Interamericana; tercera edición; México, 1974.
16. Hnilicková M.; *Collection of Czechoslovak Chemical Communication*; 1964; 29; 1424.
17. Klecková Z., Lángová M., Havel J.; *Collection of Czechoslovak Chemical Communication*; 1982; 45; 3163.
18. Vlecková S., Jancár L., Kubán V.; *Collection of Czechoslovak Chemical Communication*; 1982; 47; 1086.
19. Lui, J. Ch. I. and Ph. D.; Thesis, University of Illinois; 1951.
20. Sommer L. y Janoscova L.; *Collection of Czechoslovak Chemical Communication*; 1974; 39; 101.
21. Botello J.C., Galán C.A., Morales A., Rojas A. y Ramírez M.T.; *Revision of the acidity constants for 4-(2-pyridilazo)resorcinol (PAR) with the acid of TRIANG. SQUAD and SUPERQUAD computational programs*; Pittsburgh Conference, Febraury 27 - March 4; 1994.
22. Altamirano V. y Ruiz Y.; *Estudio espectrofotométrico de los equilibrios ácido-base y tautoméricos del sistema PAR-H⁺ para la determinación de sus constantes de acidez en medio acuoso por métodos computacionales*; Tesis de Licenciatura; FES-Cuautitlán; UNAM; 1996.
23. Kirk-Othmer; *Encyclopedia of Chemical technology*; vol. 6; Editorial John Wiley and Sons; Tercera edición; USA, 1979.
24. Iwamoto F.; *Bull. Chem. Soc. Jap.*; 1960; 34; 605.
25. Sommer L., Ivanov V.N. y Novotna H.; *Talanta*; 1967; 14; 329.
26. Ramette, R.W.; *Equilibrio y análisis químico*; Editorial Fondo Educativo Interamericano; México, 1983.
27. Aráneo, A.; *Química analítica cualitativa*; Editorial Mc Graw-Hill; Colombia, 1981.
28. Agasián, P.K.; *Química analítica*; Editorial Mir; URSS.

29. Day, R.A. and Underwood, A.L.; *Química analítica cuantitativa*; Editorial Prentice-Hall Hispanoamericana; quinta edición, México, 1990.
30. Laitinen, H.A. and Harris, W.E.; *Análisis químico: texto avanzado y de referencias*; Editorial Reverté; España, 1982.
31. Harris, D.C.; *Quantitative Chemical Analysis*; Editorial W. H. Freeman; segunda edición; New York, 1948.
32. Daniel, Wayne W.; *Bioestadística: base para el análisis de las ciencias de la salud*; Editorial Limusa; tercera edición; México, 1991.

X. APÉNDICE 1.

X.1. Equilibrio químico.

La mayoría de las reacciones químicas que tienen un papel importante en Química Analítica pueden proceder en ambos sentidos. Esta propiedad de reversibilidad puede generar cierta ambigüedad en cuanto a cuáles son los reaccionantes y los productos, porque el cambio neto real en la composición química del sistema, hacia uno u otro sentido de la reacción, depende de las especies químicas con las que se cuente o se elija trabajar; sin embargo, sin importar el sentido de la reacción el sistema químico tenderá al equilibrio, para ello se deben cumplir cuatro criterios para alcanzar el equilibrio químico:

1. A nivel macroscópico, se dice que un sistema químico está en equilibrio, si observaciones directas no revelan cambios en las propiedades generales con el transcurso del tiempo, o sea, el sistema parece estar estático. Sin embargo, esto puede inducir a una equivocación, en el caso de una reacción muy lenta.
2. A nivel microscópico, para que un sistema esté en equilibrio, es necesario que la rapidez en sentido directo sea igual a su contrapartida inversa.
3. Una reacción química alcanza su estado de equilibrio, desde el punto de vista del cambio energético, cuando la energía libre de Gibbs (G) en ambos estados es igual, a temperatura y presión constante; es decir, que el cambio en la energía libre de Gibbs sea cero ($\Delta G=0$).

Además, este cambio en la energía ayuda a predecir la posibilidad de que una reacción proceda a temperatura y presión constante. Si ocurre una disminución en la energía libre ($\Delta G < 0$), entonces la transformación procede espontáneamente; es decir, ΔG debe ser

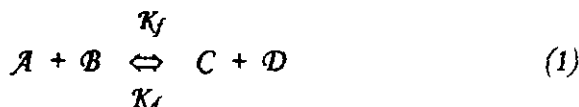
negativa y por ello la energía libre del estado final debe ser menor que la del estado inicial. Para algunas reacciones, esto podrá equivaler a una composición que contiene esencialmente productos; mientras que para otras pueden ser mayormente reaccionantes. Ahora se puede decir que el cambio en la energía libre de Gibbs es el cambio de energía correspondiente a la transformación de reactivos en productos, cada uno en concentración unitaria. ⁽²⁶⁾

La energía libre de Gibbs no debe entenderse como el cambio total de la energía de Gibbs que se observaría, si se dejara que la mezcla no equilibrada reaccionara, hasta alcanzar el equilibrio; si no como el cambio en la energía que ocurre en una unidad estequiométrica de reacción cuando la cantidad de la mezcla no equilibrada es tan grande que al ocurrir una unidad estequiométrica de reacción no cambia la composición total de la mezcla. ⁽²⁵⁾

4. El criterio más práctico y ampliamente usado para describir la espontaneidad de una reacción en equilibrio, hace uso de una expresión matemática, conocida como la constante de equilibrio: una reacción se halla en equilibrio, si las concentraciones de sus componentes están de acuerdo con el valor numérico de esta constante, la cual es diferente para cada reacción química.

X.2. Constante de equilibrio.

Considérese el siguiente sistema hipotético:



Sea A y B los reactivos, C y D los productos (tomando por acuerdo, que las especies indicadas a la izquierda son los reaccionantes, mientras que las de la derecha son los productos) y K_f y K_d son las constantes de velocidad de formación y disociación respectivamente.

La disminución en la cantidad del componente "A" conforme avanza la reacción (con respecto al tiempo) es igual al avance de la reacción en dirección hacia la formación de los productos, matemáticamente expresado como:

$$-\partial A/\partial t = K_f [A] [B]$$

donde: [A] y [B] es la actividad de la especie A y B.

En consecuencia y dejando todo en función del componente "A", el avance de la reacción en dirección hacia la disociación de los productos es igual al aumento en la cantidad del componente "A", lo cual queda expresado como:

$$\partial A/\partial t = K_d [C] [D]$$

Cuando el sistema llega al equilibrio, la cantidad del componente "A" en ese punto y sin importar el sentido que tome la reacción será la misma; por consiguiente:

$$K_f [A] [B] = K_d [C] [D] \quad (2)$$

Rearreglando la expresión (2), obtenemos:

$$K_f/K_d = K^\circ = [C] [D]/[A] [B] \quad (3)$$

En donde: K_f/K_d es una constante única y conocida como la constante de equilibrio (K°). La ecuación (3) es conocida como la relación de Guldberg y Waage. ⁽¹²⁾

X.3. Tendencia a la reacción.

Cabe señalar que cuando un sistema es representado mediante una ecuación; considérese la ecuación (1) como un ejemplo, la ecuación por sí misma no indica la tendencia que tiene la reacción para llevarse a cabo. Existen dos aspectos de la tendencia a la reacción, que deben ser considerados:

1. La reacción debe tener un cambio favorable en la energía libre; es decir, que el nivel de energía de los productos sea menor que el de los reactivos. Por consiguiente una reacción es favorable si su cambio en la energía libre de Gibbs tiene un valor negativo.
2. La reacción debe tener una ruta de reacción que presente una energía de activación lo suficientemente baja para que ocurra la reacción en cantidad apreciable.

Si ambos criterios se cumplen, el sistema es considerado cinética y termodinámicamente factible. Un sistema es considerado inerte, si la energía de activación no es lo suficientemente baja para que proceda la reacción, aunque termodinámicamente sea posible de llevarse a cabo. Esto se ilustra en la figura 10.1.

Es bien sabido que la adecuada manipulación de un sistema inerte nos lleve a obtener un sistema factible de transformarse; existen tres formas principales para lograr este propósito:

1. Modificación de la temperatura del sistema, la cual provoca movimientos más violentos de los reaccionantes y un mayor número de colisiones entre ellos o facilita la ruta mecanística u otra diferente, pero con una barrera de energía de activación más baja. Hay que señalar que en algunas reacciones, el efecto de la luz puede simular el efecto de la temperatura, debido a la formación de radicales libres.

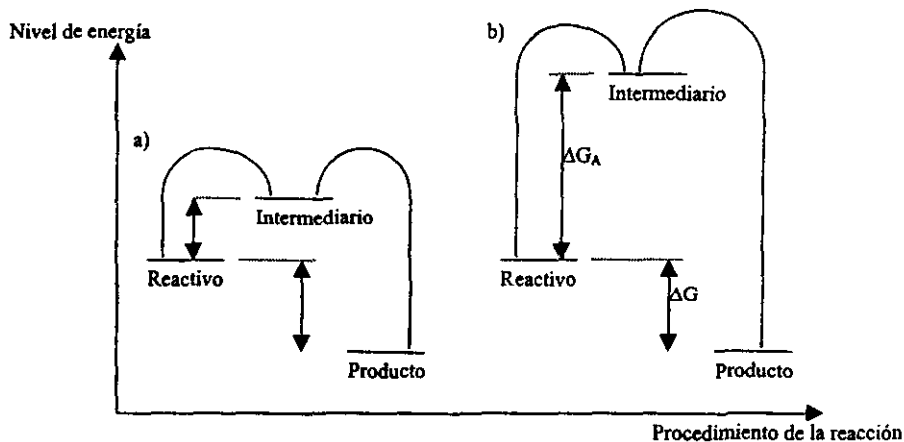


Figura 10.1. Esquemización de la tendencia a la reacción. a) Reacción factible de llevarse a cabo. b) ΔG_A es tan grande que la reacción no ocurre; aunque ΔG es favorable.

2. *Adicionando un catalizador, el cual es una sustancia que proporciona una senda mecánica con barreras de activación más bajas, actuando como un intermediario entre las especies reaccionantes. Generalmente el catalizador es requerido en cantidades muy pequeñas, porque es reciclado rápidamente.*
3. *Manipulando las condiciones de concentración, puesto que toda reacción procede de acuerdo a la rapidez con que se permite a los reaccionantes entrar en contacto (Principio de Le Chatelier).*

Hay dos posibilidades de lograr la manipulación de las condiciones de concentración:

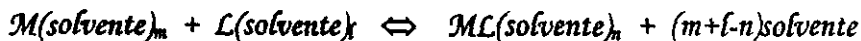
- (i) *Mediante una mayor adición de una de las especies, a partir de una misma o diferente solución que provee de dicha especie.*
- (ii) *Mediante el empleo de otra reacción que compita por alguna de las especies de la reacción principal.*

La primera posibilidad se denomina, a menudo, como el efecto del ion común. Sin embargo, en ambos casos la idea básica es la misma: mediante el control de la concentración de una sustancia en la reacción de equilibrio, forzamos a las concentraciones de las demás especies a ajustarse, de modo que se restablezca el equilibrio bajo las nuevas condiciones. Este concepto fue reconocido hace ya mucho tiempo por el químico francés Le Chatelier, y a menudo se cita como el Principio de Le Chatelier: Cuando un sistema en equilibrio se somete a un cambio, se ajustará de manera tal que tiende a anular dicho cambio. (23)

En resumen no hay modo de predecir la rapidez de una reacción con base en la constante de equilibrio.

X.4. Interacción del medio en el equilibrio químico.

Debido a que todas las reacciones químicas involucradas en la Química Analítica son llevadas a cabo en solución, por consiguiente, el equilibrio químico de complejación debe ser escrito de manera estricta y general, de la forma siguiente:



Es decir, debe considerarse el fenómeno de solvatación y los complejos de coordinación posibles entre las especies presentes en el sistema, principalmente con los reactivos, y el solvente; debido a que es crucial en la determinación de las constantes de equilibrio.

Además, muchas reacciones han sido estudiadas en solución acuosa y se sabe que ciertos iones metálicos pueden existir, en este medio, como $M(\text{H}_2\text{O})_m^{n+}$ denominados acuo-complejos, porque los pares electrónicos no compartidos sobre el átomo de oxígeno de una

molécula de agua son capaces de establecer un enlace covalente coordinado, haciendo uso de uno de los orbitales vacíos del ion metálico. Por consiguiente la reacción de un ion metálico con un ligando, en solución acuosa, involucra el desplazamiento de los enlaces coordinados de la molécula de agua por el ligando.



El ligando competirá con el agua por las posiciones de enlace; pero también, habrá una competencia entre el ion metálico y el ion hidronio por el par electrónico del ligante. Si se quisiera eliminar esta competencia, implicaría mantener al ion hidronio en una concentración muy baja; resultando entonces, que la concentración del ion hidróxido se haga mayor en el sistema. Surge así otra competencia, entre el ion hidróxido, capaz de actuar él mismo como ligando, y el ligante, para enlazarse al ion metálico. Debido a esto, el estudio de la formación de complejos metal-ligando es inherentemente complicado.

X.5. Actividad

La actividad, también denominada concentración efectiva, está definida: como el producto de la molalidad y del coeficiente de actividad (γ) de cada especie.

$$[X] = [X] \cdot \gamma_X \quad (4)$$

Cuando hacemos referencia a la actividad de una especie química, hablamos de una concentración hipotética con base al comportamiento ideal que exhibe dicha especie. El comportamiento ideal para una especie química que se encuentra en forma de soluto en una solución, es cuando la especie disuelta está en una concentración muy diluida que

solamente se ve afectada por las propiedades del solvente puro y no por la interacción con otra(s) especie(s) iónica(s).

Toda reacción que involucra especies iónicas se desvía del comportamiento ideal, debido a efectos electrostáticos, cuando el sistema contiene concentraciones apreciables de estas especies.

Por otro lado, el coeficiente de actividad es un factor de proporcionalidad que describe la desviación del comportamiento ideal; este concepto fue utilizado por primera vez en 1918 por el científico danés N. Bjerrum. (27) La medición y determinación de los coeficientes de actividad es generalmente difícil y tediosa; porque dependen significativamente de la naturaleza y concentración de las otras especies presentes dentro del sistema. Por esta razón, no es posible realizar tablas universales para coeficientes de actividad. Cálculos teóricos permiten obtener coeficientes de actividad con base en la ecuación desarrollada por Debye-Hückel (ecuación (5)), con muy buenos resultados para el intervalo de fuerza iónica de 0.1 a 0.4 M.

$$\text{Log } \gamma_X = - (A \cdot Z_X^2 \cdot (I)^{1/2}) / (1 + a_X \cdot B \cdot (I)^{1/2}) \quad (5)$$

En donde: "Z" es la magnitud de la carga del ion; "A" es una constante física que incluye la temperatura y la constante dieléctrica del solvente (para soluciones acuosas a 25°C el valor de A es de 0.512); "a" es el tamaño del ion; es decir, su diámetro expresado en unidades angström; "B" es una constante física, al igual que "A", depende de la temperatura y del solvente (para el agua a 25°C el valor de B es de 0.328); "I" es la fuerza iónica.

No obstante, esta ecuación no predice los valores experimentales que se observan en la región de fuerza iónica de 0.4 a 1.0 M. Por esta razón, se han propuesto algunas

modificaciones a la ecuación desarrollada por Debye-Hückel; la mayoría de ellas tienen un término de corrección empírico que se suma o se resta a la ecuación.

La siguiente ecuación, corresponde a la modificación propuesta por C. W. Davies, la cual es útil para obtener valores aproximados de coeficientes de actividad en fuerzas iónicas mayores que 0.6 M. ⁽²⁸⁾

$$\text{Log } \gamma_X = - \left[\frac{A \cdot Z_X^2 \cdot (I)^{1/2}}{1 + a_X \cdot B \cdot (I)^{1/2}} \right] - 0.2 \mu$$

Incluso Hückel adicionó un término a la ecuación desarrollada por Debye-Hückel, obteniéndose la siguiente expresión empírica: ⁽²⁹⁾

$$\text{Log } \gamma_X = - \left[\frac{A \cdot Z_X^2 \cdot (I)^{1/2}}{1 + a_X \cdot B \cdot (I)^{1/2}} \right] + BC$$

El sumando "BC" se incluye como término de corrección, el cual toma en cuenta la variación de la constante dieléctrica del disolvente, producida por la adición del electrolito. Ecuaciones de esta forma, con dos constantes empíricas, son satisfactorias para los electrolitos 1:1 hasta un límite superior de fuerza iónica del orden de la unidad.

Por su parte R. H. Stokes y R. A. Robinson obtuvieron una ecuación de un solo parámetro, siendo este un número o índice de hidratación. Para una sal del tipo AB o AB₂, llegaron a la siguiente ecuación: ⁽²⁹⁾

$$\text{Log } \gamma = - \left[\frac{A \cdot Z_A \cdot Z_B \cdot (I)^{1/2}}{1 + a \cdot B \cdot (I)^{1/2}} \right] - n/v \log a_w - \log [1 - 0.018 \cdot (n - v) \cdot m]$$

En donde: "n" es el número de moléculas de agua ligadas por una "molécula" de soluto; "v" es el número de iones por "molécula" de soluto; "a_w" es la actividad del agua y "m" es la molalidad.

El primer sumando del segundo miembro de la ecuación, coincide con el término de Debye-Hückel, que siempre es de signo negativo. El segundo sumando, denominado

término del solvente, introduce la corrección debida a la disminución de la actividad del agua en la solución salina. El tercer sumando, denominado término escalar, tiene en cuenta la hidratación de los iones, con la consiguiente unión de "n" moléculas de agua con "v" iones, las cuales impiden que actúen como moléculas del disolvente.

La ecuación de Stokes y Robinson calcula coeficientes de actividad con notable concordancia, con respecto a los experimentales, hasta una fuerza iónica del orden de 4.0 M. En general la ecuación deja de ser válida cuando el producto "m · n" (número de hidratación multiplicado por la molalidad) supera el valor de 10 ó 15.

X.6. Fuerza iónica.

El término $\gamma_{ML}/\gamma_M \gamma_L$ puede ser mantenido efectivamente constante mediante las dos siguientes estrategias:

1. Adicionando un gran exceso de un electrolito inerte, el cual no reaccione con el metal, el ligando o el(los) complejo(s) metal-ligando.
2. Usando bajas concentraciones del metal y ligando con la finalidad de que un cambio en su concentración como resultado de su reacción no genere cambios significativos en la fuerza iónica global del medio.

La fuerza iónica está definida por la ecuación de Gilbert Newton Lewis. ⁽²³⁾

$$I = \frac{1}{2} \sum c_X \cdot z_X^2$$

donde: c_X es la concentración y z_X es la magnitud de la carga de la especie X.

Por lo tanto, la fuerza iónica tiene unidades de concentración. Sin embargo, recientemente ha sido demostrado, ⁽¹²⁾ que la fuerza iónica debe estar definida por la siguiente ecuación:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_X \cdot |z_X|$$

Las dos definiciones anteriores para la fuerza iónica son, por supuesto, idénticas para iones univalentes, pero, cuando en el sistema existen concentraciones significativas de iones multivalentes es más conveniente emplear la última expresión. Ambas expresiones implican una sumatoria de todas las especies iónicas en el sistema; pero, hay que cerciorarse de que sólo se usen las concentraciones de aquellas especies iónicas consideradas como electrolitos fuertes o de lo contrario debe estimarse el grado de disociación de cada especie iónica presente.

X.7. Constante de estabilidad estequiométrica global.

Niels Bjerrums sugirió primero en 1915 y más tarde probó que la formación de complejos, en muchos casos, ocurre en una misma secuencia de pasos (etapas sucesivas), así que el complejo ML es formado primero, después el complejo ML_2 y así sucesivamente; por consiguiente, no es posible formarse el complejo ML_n sin antes formarse el complejo ML_{n-1} . Si más de dos complejos metal-ligando son formados, entonces la constante de estabilidad estequiométrica de alguno de ellos estará definida en general como:

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$$

Y su correspondiente constante de estabilidad estequiométrica global (β) estará dada por:

$$\beta_n = [\mathcal{ML}_n]/[\mathcal{M}] [\mathcal{L}]^n$$

Esta constante se encuentra relacionada con las constantes de estabilidad estequiométrica que corresponde a esas etapas sucesivas.

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_{n-1} \cdot K_n$$

XI. APÉNDICE 2.

XI.1. Métodos que determinan el número de especies.

Existe un gran número de métodos tanto gráficos como computacionales para conocer el número y la estequiometría de las especies presentes. Sin embargo, en muchas ocasiones no es posible determinar el número de especies químicas y su fórmula estequiométrica de manera directa; en tales casos, se deben hacer razonamientos químicos y evaluaciones estadísticas de la información.

En Espectrofotometría la existencia de un punto isosbético o de isoabsorción debe ser, considerado como un indicativo de la presencia de un mínimo de dos especies independientes. Este es un método muy sencillo para darse una idea del número de especies diferentes presentes en el sistema en estudio.

Existe un método gráfico para determinar el número de especies presentes, el cual sólo es aplicable a sistemas donde el número total de especies que absorben radiación electromagnética es menor o igual a tres. Las funciones que emplea este método para comprobar si una, dos o tres especies diferentes están presentes, se resumen en la tabla 11.1.

Sin embargo, para obtener esta misma información, en sistemas más complicados, en los cuales están involucradas tres o más especies que absorben, es necesario emplear métodos computacionales.

Tabla 11.1. Funciones para Constatar la Presencia de hasta tres Especies Químicas. (12)

Nº de Especies a comprobar	Funciones a graficar. Abscisas Ordenadas		Notas y Criterios de aceptación de la Prueba.
<i>Funciones cuando no existe restricción estequiométrica</i>			
1	A_{ij}	A_{mj}	Para todo valor de a_j donde $i \neq m$; y m es usualmente las absorbancias a la longitud de onda máxima. Una serie de líneas rectas es producida por el origen.
2	A_{ij}/A_{nj}	A_{mj}/A_{nj}	Para todo valor donde $i \neq m \neq n$, y n es usualmente las absorbancias a la longitud de onda del punto isosbético. Mismo criterio.
3	$[(A_{mx}A_{ij}) - (A_{mj}A_{ix})] [(A_{mx}A_{ij}) - (A_{my}A_{ix})]$ $[(A_{mx}A_{iz}) - (A_{mz}A_{ix})] [(A_{mx}A_{iz}) - (A_{mz}A_{ix})]$		Para valores donde y, x y z son soluciones escogidas al azar; $i \neq m$; y $j \neq x$, y o z . Una serie de líneas rectas resultan con un punto común de intersección.
<i>Funciones bajo condiciones de restricción estequiométrica</i>			
2	$A_{ij} - A_{ij'}$	$A_{j} - A_{j'}$	Para $i \neq i'$ y $j \neq j'$. Una familia de líneas rectas que pasan por el origen.
3	$(A_{ij} - A_{ij'})$ $(A_{ij} - A_{ij'})$	$(A_{ij} - A_{ij'})$ $(A_{ij} - A_{ij'})$	Para $i \neq b \neq c$ y $j \neq j'$. Una serie de líneas rectas o una línea recta.

donde: "i" representa cada una de las diferentes longitudes de onda a las cuales se realizó el espectrograma de cada solución y "j" representa cada una de las soluciones que conforman la serie preparada.

XI.2. Métodos que determinan la estequiometría de las especies.

Dentro de los métodos gráficos que existen para determinar la estequiometría de las especies presentes, se encuentra:

- * El método de las proporciones molares.
- * El método de las variaciones continuas.

XI.2.1. Método de las proporciones molares.⁽¹²⁾

En este método, si la reacción produce un cambio en los espectros de absorción, entonces se toman las absorbancias a la longitud de onda máxima de una serie de soluciones que presentan cada una de ellas la misma concentración del metal, pero con distinta concentración de ligando. Si al graficar la absorbancia observada contra la proporción ligando/metal (figura 11.1.); se observan idealmente dos líneas rectas, entonces el punto de intersección corresponde a la proporción estequiométrica, al interpolarlo en el eje de las abscisas.

Hay que hacer notar, que este método puede generar resultados incorrectos, a menos que se apliquen los siguientes criterios:

- * El metal y ligando al reaccionar forman sólo un complejo.
- * La constante de estabilidad del complejo es lo suficientemente grande para producir un claro punto de intersección.

Debido a que estas condiciones son raramente satisfechas en sistemas reales, es por consiguiente un método limitado.

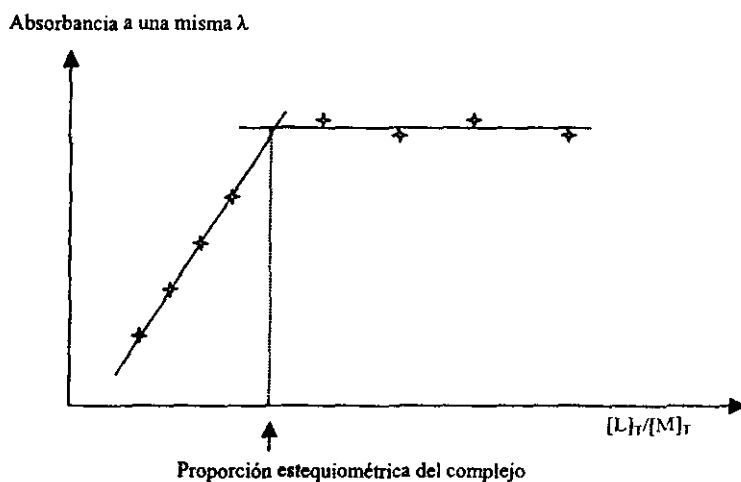


Figura 11.1. Gráfica Idealizada, mediante el Método de las Proporciones Molares.

XI.2.2. Método de las variaciones continuas. (30)

El método de Job, como también se le conoce a este método, ofrece una mejor aproximación para este fin. El método consiste en preparar una serie de soluciones que presenten diferentes concentraciones de metal y ligando, pero que la suma de estas concentraciones sea una constante; es decir, que todas las soluciones tengan la misma concentración total. Posteriormente, se le mide la absorbancia a cada una de las soluciones, a una longitud de onda adecuada. Paso siguiente, graficar las absorbancias observadas contra la fracción mol de ligando (figura 11.2.). Si se obtiene un punto de inflexión, entonces indica que al interpolar ese punto en el eje de las abscisas se obtendrá la fracción mol del ligando que corresponde a la estequiometría del complejo.

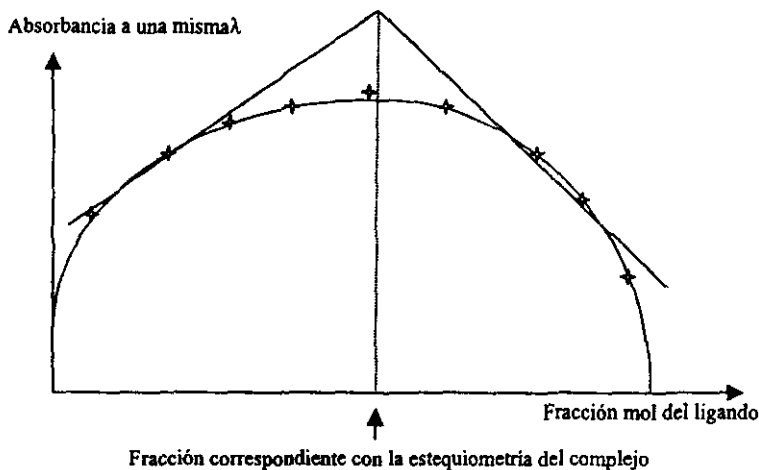


Figura 11.2. Gráfica Hipotética mediante el Método de las Variaciones Continuas.

Cuando se conoce, que tanto el ligando como el metal en estado puro absorben a la longitud de onda elegida, es conveniente corregir la absorbancia observada. La corrección de la absorbancia no es necesaria, cuando el metal y/o ligando no absorben a la longitud de onda de interés.

$$Abs^{\lambda}_{\text{corregida}} = Abs^{\lambda}_{\text{observada}} - \epsilon^{\lambda}_{\mathcal{M}} l[\mathcal{M}] - \epsilon^{\lambda}_{\mathcal{L}} l[\mathcal{L}]$$

Resultados erróneos pueden generarse con este método, si no se toman algunas precauciones:

- * Verificar que el complejo siga la ley de Beer, como en todos los métodos anteriores.
- * Usar una fuerza iónica constante para cada una de las soluciones preparadas.
- * Realizar las mediciones de absorbancia de cada solución a un mismo pH.
- * Realizar el estudio de mediciones en un intervalo amplio de longitudes de onda.

* *Estar consiente de que este método, sólo identifica la estequiometría del complejo predominante.*

Además, el método de las variaciones continuas se sustenta en tres suposiciones, las cuales deben tomarse en cuenta:

- 1. Los reactivos no participan en otros equilibrios químicos, como por ejemplo de protonación o asociación iónica.*
- 2. La ley de acción de masas es válida en términos de concentración; es decir, que los coeficientes de actividad son efectivamente constantes.*
- 3. Sólo se forma un único complejo.*

Experimentalmente es posible cumplir con las dos primeras suposiciones; sin embargo, la última suposición es muy difícil de asumir, sobre todo cuando se trabaja con ligandos uni- o bidentados y metales de transición.

El uso de los métodos brevemente descritos, permite proponer un modelo químico para el sistema en estudio; y una vez propuesto, continuar con el cálculo de la constante de estabilidad.

La dificultad fundamental con las mediciones espectrofotométricas radica en que estas dependen sobre todo de un factor intensivo (en el caso de la espectrofotometría, este factor intensivo es el coeficiente de absortividad " ϵ "); así como también, de la concentración.

Un factor intensivo se puede definir como el coeficiente de proporcionalidad, el cual es el reflejo de una relación cuantitativa entre una propiedad (como la absorbancia) y una especie química, que tiene la capacidad de generar dicha propiedad.

XI.3. Métodos que determinan constantes de equilibrio.

El método de las soluciones correspondientes es idealmente adecuado para determinar constantes de estabilidad, cuando se utiliza información espectrofotométrica, porque supera los problemas debidos al desconocimiento de los coeficientes de absortividad asociados a las especies químicas presentes a esas condiciones de trabajo. ⁽¹²⁾ Sin embargo, para sistemas en los cuales existe la formación de varios complejos, son usualmente empleados los métodos computacionales, e incluso para determinar los coeficientes de absortividad.

El auge de los métodos computacionales se debe a que son capaces no sólo de tratar con sistemas complicados; si no también, dominan las limitaciones de los métodos gráficos, tales como:

- * La difícil obtención de estimaciones seguras en el error de los parámetros.
- * El decidir si los parámetros obtenidos son apropiados a los observados experimentalmente.
- * La limitada precisión de los parámetros calculados, porque en algunos casos, sólo una parte de la información puede ser usada en la evaluación de algún parámetro en particular.
- * Los grandes esfuerzos para cumplir con las suposiciones que permiten emplear las ecuaciones.
- * El ahorro de tiempo, pues para un gran número de determinaciones, los métodos gráficos consumen más tiempo en comparación con la tarea de preparar los archivos de entrada con la información, para los programas computacionales.

No obstante, es verdad que los programas computacionales requieren de estimaciones previas de los parámetros a refinar y los métodos gráficos pueden ser utilizados para obtener estas aproximaciones iniciales.

Hoy en día existe un gran número de programas computacionales destinados entre otras cosas al refinamiento de las constantes de estabilidad. En la tabla 11.2. se resumen algunos de los programas publicados y algunas de sus características más significativas. ⁽¹²⁾

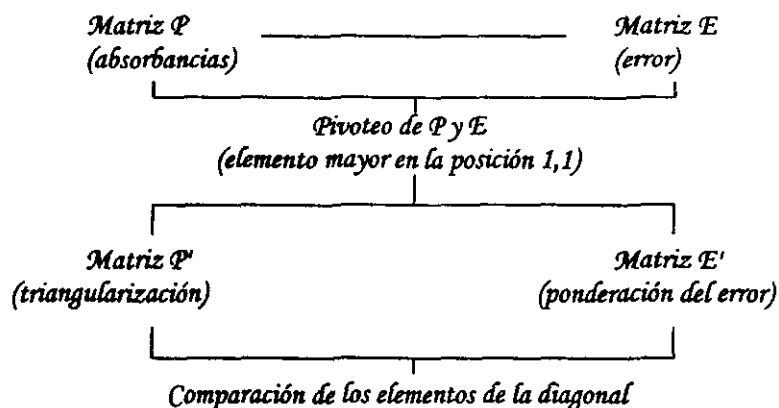
Tabla 11.2. Programas Computacionales para calcular Constantes de Equilibrio.

Programa	Datos tratados	Minimización de la suma de cuadrados residuales	Método iterativo usado
LETAGROP	Potenciométricos	Diversa (\bar{n} , e.m.f., $[H^+]$ analítica)	Newton-Rapheson
GAUSS	Potenciométricos	$[H^+]$ analítica	Gauss-Newton
SCOGS	Potenciométricos	Volumen de valoración	Gauss-Newton
LEAST	Potenciométricos	Concentraciones analíticas	Gauss-Newton o Newton-Rapheson
LEASK	Potenciométricos	Concentraciones analíticas	Search
STEW	Potenciométricos	$[H^+]$ analítica	Fletcher-Powell
MINQUAD	Potenciométricos	Concentraciones analíticas	Gauss-Newton
SQUAD	Espectrofotométricos	Absorbancia	Gauss-Newton
DALSFEK	Potenciométricos, Espectrofotométricos	e.m.f., Absorbancia	Marquardt

XII. APÉNDICE 3.

XII.1. Programa TRIANG.

Para establecer si una especie química absorbe radiación electromagnética involucra una comparación entre valores de absorbancia y los errores asociados a las mismas, suponiendo el cumplimiento de la ley de Beer y de aditvidades, de acuerdo al algoritmo siguiente:



Calcula los elementos de una matriz de error, considerando el valor de ΔT , la ecuación del error en absorbancia y la teoría de propagación del error. El error en las lecturas de transmitancia (ΔT) es igual a:

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

El error instrumental es el error que se comete en las lecturas de absorbancia y es función directa del espectrofotómetro.

El error volumétrico esta asociado fundamentalmente al material utilizado en el experimento para la manipulación y medición de líquidos.

Se presenta a continuación le estructura de un archivo de entrada de TRIANG, con información experimental correspondiente al 4-(2-piridilazo)resorcinol a pH de 5 a 8.

45	4			
0.04951	0.03648	0.03419	0.07527	Número de longitudes de onda al mismo intervalo.
0.05158	0.03664	0.03285	0.06973	
0.05063	0.03649	0.03257	0.06376	Número de soluciones a diferentes pH's o condiciones de trabajo.
0.04883	0.03583	0.03137	0.05757	
0.04555	0.03398	0.03042	0.05222	Matriz de Absorbancias
0.04294	0.03234	0.02882	0.04785	
0.04073	0.03009	0.02799	0.04296	
0.03907	0.02892	0.02671	0.03827	
0.03690	0.02717	0.02682	0.03498	
0.03665	0.02700	0.02724	0.03323	
0.03792	0.02735	0.02986	0.03421	
0.04197	0.03063	0.03402	0.03763	
0.04933	0.03535	0.04210	0.04537	
0.06296	0.04458	0.05480	0.06082	
0.08944	0.06253	0.08035	0.08767	
0.13337	0.09576	0.12604	0.13315	
0.19891	0.14860	0.19579	0.20025	
0.28646	0.22885	0.28429	0.28391	
0.39158	0.33654	0.37601	0.37636	
0.48023	0.42256	0.43931	0.44329	
0.52564	0.46612	0.47538	0.48929	
0.54525	0.48748	0.49972	0.52469	
0.55296	0.49920	0.51274	0.54224	
0.53276	0.48485	0.50024	0.52147	
0.48990	0.46089	0.48007	0.48920	
0.45324	0.45701	0.48256	0.46632	
0.43940	0.49214	0.52422	0.47046	
0.44956	0.56533	0.60604	0.50395	
0.47963	0.65667	0.70360	0.55581	
0.50683	0.72233	0.76952	0.59280	
0.50957	0.72384	0.76281	0.58542	
0.48609	0.66954	0.69544	0.53616	
0.43960	0.57949	0.59165	0.46456	
0.38783	0.48507	0.48958	0.39455	
0.33098	0.39229	0.39177	0.32440	
0.27139	0.30437	0.30246	0.26103	
0.22460	0.23540	0.23271	0.21348	
0.19655	0.19250	0.19143	0.19012	
0.18276	0.17347	0.17349	0.19114	
0.18614	0.17133	0.16935	0.20120	
0.20161	0.18398	0.17931	0.21996	
0.21785	0.20702	0.19951	0.24333	
0.26218	0.25061	0.24113	0.27128	
0.49036	0.47419	0.46518	0.41941	
1.09539	1.07109	1.05764	0.80373	

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

XII.2. Programa SQUAD.

El refinamiento de las constantes se realiza por medio de una minimización de la suma cuadrática de los residuos de absorbancia empleando el algoritmo de Gauss-Newton.

Además, propone los coeficientes de absorptividad molar (ϵ) por especie y determina la concentración de cada uno, empleando el algoritmo de Newton-Rapheson.

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

- * La minimización del ciclo de convergencia (V).
- * La desviación estándar sobre los datos de absorbancia (σ_{datos}), y de las constantes (σ_{const}).
- * La desviación estándar por espectro (σ_{espectro}).
- * La desviación estándar sobre los coeficientes de absorptividad molar (σ_{coef}).

Sin embargo, los autores han admitido que este programa requiere de buenas estimaciones iniciales de las constantes de estabilidad para asegurar la convergencia. Ellos sugieren que este programa sea utilizado para confirmar conclusiones.⁽¹²⁾

Hay que hacer notar, que si bien es cierto, que el programa SQUAD esta diseñado para refinar constantes de equilibrio, esto no implica que las constantes calculadas por el programa tengan un sentido lógico químicamente por esta razón es indispensable realizar la simulación de los espectros a las condiciones de trabajo, haciendo uso de los valores calculados por SQUAD (constantes de equilibrio y coeficientes de absorptividad molar correspondientes a cada especie presente en el modelo propuesto). Adquiriendo un sentido coherente químicamente hablando en el momento en que la simulación reproduzca la

información espectrofotométrica experimental, tanto en la tendencia de los espectros como en los valores de absorbancia.

SQUAD tiene dos unidades definidas:

Unit 4 Unidad de entrada de datos. { Pantalla (se escribe "con")
 Archivo.

Unit 1 Unidad de salida de resultados. { Pantalla (se escribe "con")
 Archivo.

A continuación se presenta la estructura de un archivo de entrada de SQUAD con información experimental correspondiente al sistema Cu(II)-PAR.

Cu(II)-PAR 1:1.36 DATA SET 0806/98	Identificación del archivo.
<hr/>	
DICTIONARY: LIG1=PAR;MTL1=Cu;PROT=H;HYDX=OH: END:	Componentes del sistema.
<hr/>	
SPECIES: H(1)PAR(1);11.68;FB;FE: H(2)PAR(1);16.88;FB;FE: H(3)PAR(1);19.07;FB;FE: Cu(1)OH(1);6.3;FB;VE: Cu(1)PAR(1);21.8;VB;VE: Cu(1)PAR(2);30.8;VB;VE: Cu(1)PAR(1)H(1);27.1;VB;VE: Cu(1)PAR(2)H(1);34.2;FB;VE: Cu(1)PAR(2)H(2);48.5;VB;VE: END:	Estequiometría y valor de las constantes de estabilidad de cada una de las especies del modelo químico.
<hr/>	
DATA: 270.0 710.0 10.0 LOGB PRIN CARD NNLS PLOT 1 CRT 100 1.0	Especificaciones de las condiciones de trabajo y el tipo de estadística utilizada por el programa, para realizar los cálculos.
<hr/>	
MOL.ABS.:	

```

H(1)PAR(1);H(2)PAR(1);H(3)PAR(1);PAR:
END:
01549.900000958.050000090.460000167.3600
01431.000001034.200000062.712000138.8500
01322.600001026.200000083.756000169.1100
" " " " "
" " " " "
" " " " "
06222.500008022.900005004.100003375.4000
09772.600014056.000007969.500004756.8000
19254.000023195.000010463.000005278.3000

```

Especies con sus coeficientes de absortividad molar conocidas.

SPECTRA:

```

00.0000174900.000000000.0000238200.00000000 0.240 1.0
0.0041 0.0024 0.0036 0.0052 0.0060 0.0061 0.0065 0.0060
0.0067 0.0072 0.0083 0.0091 0.0107 0.0116 0.0155 0.0227
0.0299 0.0357 0.0488 0.0649 0.0963 0.1370 0.1868 0.2299
0.2609 0.2826 0.2973 0.3104 0.3280 0.3461 0.3563 0.3622
0.3568 0.3265 0.2704 0.2037 0.1456 0.1027 0.0791 0.0743
0.0847 0.1022 0.1390 0.2059 0.2630
00.0000174900.000000000.0000238200.00000000 0.418 1.0
0.0034 0.0026 0.0032 0.0043 0.0051 0.0054 0.0055 0.0054
0.0057 0.0058 0.0068 0.0070 0.0075 0.0075 0.0100 0.0148
0.0198 0.0245 0.0378 0.0553 0.0905 0.1367 0.1920 0.2402
0.2763 0.2994 0.3151 0.3293 0.3477 0.3666 0.3780 0.3853
0.3800 0.3473 0.2861 0.2149 0.1506 0.1036 0.0779 0.0715
0.0803 0.0941 0.1238 0.1834 0.2447
00.0000174900.000000000.0000238200.00000000 0.742 1.0
0.0039 0.0033 0.0038 0.0052 0.0061 0.0066 0.0067 0.0069
0.0072 0.0086 0.0099 0.0128 0.0151 0.0200 0.0279 0.0412
0.0534 0.0642 0.0784 0.0946 0.1233 0.1605 0.2053 0.2435
0.2714 0.2912 0.3079 0.3239 0.3433 0.3615 0.3704 0.3720
0.3621 0.3275 0.2673 0.1992 0.1379 0.0922 0.0626 0.0558
0.0636 0.0748 0.1078 0.1709 0.2303
" " " " " " " "
" " " " " " " "
" " " " " " " "
00.0000174900.000000000.0000238200.00000000 1.751 1.0
0.0054 0.0047 0.0059 0.0078 0.0093 0.0111 0.0119 0.0141
0.0170 0.0214 0.0254 0.0323 0.0397 0.0532 0.0788 0.1322
0.2302 0.3832 0.5538 0.6834 0.7359 0.7050 0.6484 0.5763
0.4835 0.3916 0.3099 0.2374 0.1792 0.1347 0.0990 0.0746
0.0577 0.0501 0.0460 0.0507 0.0625 0.0827 0.0997 0.1093
0.1228 0.1372 0.1535 0.1970 0.2880
00.0000174900.000000000.0000238200.00000000 12.198 1.0
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0039 0.0128 0.0278 0.0548 0.1075
0.2083 0.3688 0.5435 0.6805 0.7351 0.7078 0.6483 0.5742
0.4786 0.3825 0.2953 0.2178 0.1559 0.1079 0.0720 0.0455
0.0278 0.0147 0.0092 0.0123 0.0253 0.0445 0.0626 0.0695
0.0658 0.0647 0.0714 0.1122 0.2028
00.0000174900.000000000.0000238200.00000000 13.045 1.0
0.0114 0.0114 0.0121 0.0142 0.0158 0.0175 0.0185 0.0208
0.0233 0.0275 0.0317 0.0380 0.0457 0.0585 0.0834 0.1355
0.2326 0.3831 0.5549 0.6887 0.7515 0.7326 0.6871 0.6195
0.5281 0.4344 0.3505 0.2760 0.2177 0.1729 0.1375 0.1125
0.0914 0.0780 0.0691 0.0703 0.0801 0.0995 0.1172 0.1261
0.1294 0.1307 0.1425 0.1763 0.2297

```

Condiciones de trabajo para obtener cada uno de los espectros de absorción y número de espectros obtenidos.

-10

Para mayor información referente a la sintaxis del programa, consultar la referencia número 4.

XIII. APÉNDICE 4.

XIII.1. Hoja de cálculo para la simulación de los espectros de absorción.

A continuación se muestra una hoja de cálculo elaborada para simular los espectros de absorción del 4-(2-piridilazo)resorcinol, utilizando la digitalización del diagrama obtenido en SED y los correspondientes coeficientes de absortividad calculados por SQUAD.

pH	F _{PAR}	F _{IPAR}	F _{OPAR}	F _{POPAR}		λ	E _{PAR}	E _{IPAR}	E _{OPAR}	E _{POPAR}
0.008	0.0000	0.0000	0.0000	0.0086	0.8934	270	5278.3000	19254.0000	23195.0000	10483.0000
0.196	0.0000	0.0000	0.0000	0.0102	0.9898	280	4756.8000	9772.6000	14056.0000	7969.5000
0.828	0.0000	0.0000	0.0000	0.0289	0.9731	290	3375.4000	6222.5000	8022.9000	5004.1000
0.778	0.0000	0.0000	0.0000	0.0376	0.9624	300	2941.3000	5431.8000	5690.5000	3499.5000
0.930	0.0000	0.0000	0.0000	0.0527	0.9473	310	2761.4000	4687.6000	5104.1000	2842.1000
1.541	0.0000	0.0000	0.0000	0.1851	0.8148	320	2548.5000	4205.9000	4921.2000	2497.9000
2.213	0.0000	0.0005	0.5161	0.4834		330	2423.2000	4173.1000	5081.4000	2837.7000
2.389	0.0000	0.0010	0.8204	0.3787		340	2535.6000	4538.0000	5685.0000	4256.0000
2.852	0.0000	0.0048	0.8600	0.1452		350	3057.1000	5517.8000	6677.6000	8407.2000
4.181	0.0000	0.0881	0.9048	0.0091		360	4036.4000	7145.6000	8014.3000	9276.7000
5.118	0.0000	0.4518	0.5476	0.0008		370	5434.1000	9221.9000	9391.6000	12470.0000
6.102	0.0000	0.8981	0.1119	0.0000		380	7128.5000	11492.0000	10428.0000	15226.0000
6.983	0.0000	0.9837	0.0183	0.0000		390	8874.2000	13852.0000	10905.0000	16702.0000
8.158	0.0003	0.9986	0.0011	0.0000		400	10502.0000	16236.0000	10729.0000	16905.0000
9.132	0.0028	0.9971	0.0001	0.0000		410	11722.0000	17797.0000	10283.0000	16638.0000
9.422	0.0054	0.9845	0.0001	0.0000		420	12772.0000	17905.0000	9654.6000	16139.0000
10.058	0.0231	0.9789	0.0000	0.0000		430	13814.0000	16300.0000	9020.7000	15345.0000
10.618	0.0792	0.9208	0.0000	0.0000		440	15233.0000	13989.0000	8596.5000	14590.0000
11.136	0.2208	0.7792	0.0000	0.0000		450	17335.0000	12118.0000	8410.7000	13981.0000
11.685	0.5008	0.4992	0.0000	0.0000		460	20020.0000	11192.0000	8374.9000	13256.0000
12.105	0.7252	0.2748	0.0000	0.0000		470	22700.0000	11198.0000	8484.5000	12122.0000
12.524	0.8738	0.1262	0.0000	0.0000		480	24735.0000	11711.0000	8510.6000	10412.0000
13.285	0.9758	0.0244	0.0000	0.0000		490	25277.0000	12085.0000	8268.1000	8186.7000
						500	23784.0000	11720.0000	7806.7000	5884.9000
						510	20791.0000	10973.0000	7383.3000	3549.1000
						520	16258.0000	9849.5000	6699.4000	2020.6000
						530	10563.0000	7976.3000	5893.9000	1232.3000
						540	5578.2000	5573.9000	4882.6000	762.2100
						550	2741.6000	3701.7000	3897.1000	598.5900
						560	1385.2000	2433.7000	2917.1000	462.4800
						570	737.6000	1621.7000	2084.1000	319.9700
						580	498.5900	1145.3000	1507.6000	258.4200
						590	393.9000	894.1800	1172.5000	230.3100
						600	353.9200	769.0200	960.0700	217.7100
						610	319.5400	715.0800	844.1900	186.8200
						620	286.2100	708.9600	792.2400	169.6000
						630	261.6400	745.7500	794.5600	151.9100
						640	244.0400	818.5100	819.3900	144.5300
						650	243.2800	912.4300	862.6200	138.8400
						660	236.0400	1007.3000	901.5200	148.3500
						670	227.7400	1099.8000	955.1700	135.2200
						680	202.2500	1204.8000	1007.6000	116.5900
						690	189.1100	1322.6000	1026.2000	83.7560
						700	138.8500	1431.0000	1034.2000	62.7120
						710	167.3600	1549.9000	958.0500	90.4600



Diagrama de distribución del PAR.



Coefficientes de absortividad molar de cada especie química de PAR a diferentes longitudes de onda.

La fórmula siguiente, permite obtener el valor puntual de absorbancia a un cierto pH y longitud de onda:

$$A = ((F_{\text{HCl}}^{\text{HCl}} \cdot E_{\text{HCl}}^{\lambda}) + (F_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^{\text{HCl}} \cdot E_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^{\lambda}) + (F_{\text{HPO}_4^{2-}}^{\text{HCl}} \cdot E_{\text{HPO}_4^{2-}}^{\lambda}) + (F_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^{\text{HCl}} \cdot E_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^{\lambda})) \cdot [\text{PAR}]$$

El uso de esta fórmula, manteniendo constante el pH y variando la longitud de onda; genera en su conjunto, la simulación de cada espectro de absorción. Por ejemplo del PAR;

λ	pH								
	0.008	0.196	0.626	0.776	0.930	1.541	2.213	2.399	2.952
270	0.44598	0.44789	0.45888	0.46264	0.47079	0.54210	0.72045	0.77676	0.90180
280	0.33868	0.33660	0.34360	0.34665	0.35055	0.38463	0.46984	0.49672	0.55611
290	0.21244	0.21289	0.21503	0.21639	0.21832	0.23523	0.27750	0.29083	0.32034
300	0.14858	0.14891	0.15048	0.15145	0.15288	0.16513	0.19583	0.20553	0.22711
310	0.12061	0.12115	0.12275	0.12377	0.12522	0.13789	0.16958	0.17959	0.20185
320	0.10630	0.10686	0.10838	0.10947	0.11102	0.12459	0.15854	0.16926	0.19306
330	0.12462	0.12514	0.12666	0.12762	0.12900	0.14100	0.17102	0.18050	0.20152
340	0.18036	0.18057	0.18159	0.18223	0.18315	0.19115	0.21115	0.21746	0.23136
350	0.27100	0.27104	0.27123	0.27135	0.27152	0.27304	0.27680	0.27798	0.28046
360	0.39190	0.39171	0.39082	0.39025	0.38944	0.38237	0.36466	0.35905	0.34645
370	0.52642	0.52506	0.52378	0.52239	0.52042	0.50318	0.46003	0.44640	0.41598
380	0.64247	0.64175	0.63836	0.63620	0.63312	0.60625	0.53903	0.51780	0.47061
390	0.70458	0.70369	0.69952	0.69686	0.69308	0.66006	0.57748	0.55142	0.49370
400	0.71308	0.71216	0.70779	0.70500	0.70105	0.66646	0.58003	0.55278	0.49270
410	0.70174	0.70079	0.69630	0.69343	0.68936	0.65378	0.56487	0.53687	0.47535
420	0.68061	0.67964	0.67505	0.67212	0.66787	0.63187	0.54096	0.51240	0.44972
430	0.64708	0.64613	0.64166	0.63880	0.63475	0.59934	0.51066	0.48299	0.42173
440	0.61525	0.61435	0.61011	0.60740	0.60357	0.57001	0.48612	0.45968	0.40139
450	0.58981	0.58878	0.58484	0.58232	0.57876	0.54757	0.46958	0.44498	0.39059
460	0.55915	0.55842	0.55467	0.55276	0.54964	0.52230	0.45396	0.43239	0.38467
470	0.51154	0.51100	0.50841	0.50678	0.50441	0.48393	0.43273	0.41659	0.38092
480	0.43973	0.43944	0.43810	0.43724	0.43602	0.42538	0.39880	0.39044	0.37218
490	0.34819	0.34820	0.34826	0.34830	0.34835	0.34681	0.34803	0.34848	0.34968
500	0.24097	0.24129	0.24279	0.24375	0.24511	0.25700	0.28682	0.29629	0.31786
510	0.18114	0.18172	0.18443	0.18616	0.18862	0.18010	0.23360	0.25095	0.28938
520	0.08675	0.08745	0.09076	0.09267	0.09587	0.12208	0.18771	0.20649	0.25518
530	0.05341	0.05411	0.05741	0.05951	0.06250	0.08661	0.15398	0.17467	0.22101
540	0.03336	0.03400	0.03691	0.03877	0.04141	0.06449	0.12225	0.14051	0.18129
550	0.02823	0.02873	0.02908	0.03055	0.03266	0.05114	0.09736	0.11196	0.14449
560	0.02024	0.02061	0.02235	0.02345	0.02503	0.03877	0.07316	0.08403	0.10818
570	0.01402	0.01429	0.01554	0.01633	0.01746	0.02734	0.05205	0.05986	0.07720
580	0.01128	0.01146	0.01235	0.01291	0.01371	0.02071	0.03821	0.04373	0.05600
590	0.01000	0.01014	0.01081	0.01123	0.01184	0.01711	0.03031	0.03448	0.04374
600	0.00941	0.00952	0.01005	0.01038	0.01086	0.01502	0.02542	0.02870	0.03600
610	0.00808	0.00818	0.00865	0.00894	0.00935	0.01305	0.02226	0.02517	0.03163
620	0.00735	0.00744	0.00788	0.00816	0.00856	0.01205	0.02077	0.02353	0.02986
630	0.00680	0.00670	0.00715	0.00744	0.00786	0.01145	0.02046	0.02331	0.02964
640	0.00630	0.00640	0.00688	0.00718	0.00762	0.01139	0.02085	0.02384	0.03050
650	0.00607	0.00618	0.00669	0.00702	0.00748	0.01154	0.02168	0.02469	0.03204
660	0.00648	0.00660	0.00713	0.00747	0.00795	0.01217	0.02273	0.02607	0.03352
670	0.00595	0.00607	0.00665	0.00702	0.00755	0.01214	0.02363	0.02727	0.03538
680	0.00518	0.00531	0.00594	0.00635	0.00682	0.01181	0.02440	0.02835	0.03717
690	0.00381	0.00395	0.00461	0.00504	0.00564	0.01092	0.02413	0.02831	0.03766
700	0.00292	0.00307	0.00378	0.00419	0.00482	0.01026	0.02388	0.02819	0.03784
710	0.00407	0.00420	0.00481	0.00520	0.00576	0.01082	0.02279	0.02664	0.03530

XIV. APÉNDICE 5.

XIV.1. Prueba t-Student.⁽³¹⁾

La prueba de hipótesis es un tipo de interferencia estadística; cuyo propósito es ayudar a la toma de decisiones en torno a una población examinando una muestra de ella. Entendiéndose por interferencia estadística al procedimiento por medio del cual se llega a decisiones acerca de una población con base en los resultados obtenidos de una muestra extraída de esa población.

Por conveniencia, las pruebas de hipótesis se presentan como un procedimiento de nueve pasos; este formato descompone el proceso en una sucesión lógica de acciones y decisiones.

1. Datos. Debe comprenderse la naturaleza de los datos que forman la base de los procedimientos de prueba, ya que esto determina la prueba particular que debe utilizarse. Se debe determinar, si los datos constan de conteos o medidas.
2. Suposiciones. Estas incluyen, entre otras, suposiciones acerca de la normalidad de la distribución de la población, igualdad de las varianzas e independencia de las muestras, ya que esto determina una modificación en el procedimiento general de la prueba.
3. Hipótesis. Se trabaja con dos hipótesis estadísticas. La primera es la hipótesis que debe probarse, conocida como hipótesis nula, y se designa por el símbolo " H_0 ". En general la hipótesis nula se establece con el propósito expreso de ser rechazada. En consecuencia, el complemento de la conclusión que el investigador desea alcanzar se convierte en el enunciado de la hipótesis nula. La otra hipótesis se conoce como hipótesis alterna y puede designarse mediante el símbolo " H_A ".

$$H_0: \mu = \chi \text{ ó } \mu_1 - \mu_2 = 0$$

$$H_A: \mu \neq \chi \text{ ó } \mu_1 - \mu_2 \neq 0$$

donde: " χ " corresponde a la media muestral y " μ " a la media poblacional.

4. *Estadística de prueba.* Es alguna estadística que puede calcularse a partir de los datos de la muestra. Sirve como un producto de decisiones, ya que la decisión de rechazar o no la hipótesis nula depende de la magnitud de la estadística de prueba.

La estadística de prueba que empleamos es la siguiente:

$$t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{s \cdot \sqrt{n}} \text{ ó } t = \frac{((x_1 - x_2) - (\mu_1 - \mu_2))}{\sqrt{((s_p^2 / n_1) + (s_p^2 / n_2))}}$$

En donde: \bar{x}_1 y \bar{x}_2 corresponden a las medias muestrales (promedio de un cierto número de observaciones o mediciones); $\mu_1 - \mu_2$ es un parámetro supuesto, producto de la hipótesis nula; n_1 y n_2 es el número de observaciones realizadas en cada muestra; s_p^2 es la varianza agrupada resultado de la fórmula siguiente:

$$s_p^2 = \frac{((n_1 - 1) \cdot s_1^2 + (n_2 - 1) \cdot s_2^2)}{n_1 + n_2 - 2}$$

En donde: s_1^2 y s_2^2 son las varianzas respectivas de cada muestra y $n_1 + n_2 - 2$ denota los grados de libertad permitidos.

Se empleó esta estadística de prueba, debido a que suponemos una distribución normal en donde desconocemos la varianza poblacional, pero suponemos que son iguales; por tal razón, se escogió la distribución t-Student (ver figura 14.1.) y la agrupación de las varianzas.

5. *Distribución de la estadística de prueba.* En este paso se señala de manera escrita las suposiciones bajo las cuales se emplea tal o cual estadística de prueba.

6. Regla de decisión. Señala que se rechace la hipótesis nula si el valor de la estadística de prueba que se calcule a partir de la muestra es uno de los valores de la región de rechazo, y que no se rechace la hipótesis nula si el valor calculado de la estadística de prueba es uno de los valores de la región de aceptación.

La región de rechazo son los valores que tienen la menor probabilidad de suceder si la hipótesis nula es verdadera; mientras que los valores que forman la región de aceptación son los que tienen mayor probabilidad de ocurrir si la hipótesis nula es verdadera.

Los valores que limitan la zona de aceptación y rechazo se toman con base en el nivel de significancia (α) deseado, el cual es la probabilidad de rechazar una hipótesis nula verdadera; por ende, es razonable realizar todas las pruebas con un nivel de significancia de 0.05.

Cabe señalar que todas las pruebas realizadas son bilaterales, ya que es necesario saber si la diferencia del promedio muestral o de ambos promedios muestrales es positiva o negativa ($\alpha/2=0.025$). Mientras que los valores críticos se eligieron con base en la "t" de 0.975 y "g.l." (grados de libertad) de acuerdo a las siguientes fórmulas:

$$n - 1 \quad \text{ó} \quad n_1 + n_2 - 2$$

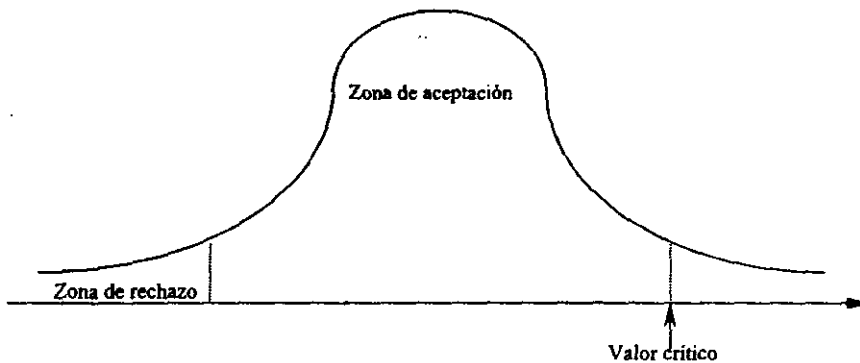


Figura 14.1. Distribución t-Student.

En la tabla 14.1. se tabulan los valores críticos más representativos.

7. *Estadística de prueba.* A partir de los datos contenidos en la muestra se calcula un valor de la estadística de prueba y se compara con las regiones de aceptación y de rechazo que ya se han especificado.
8. *Decisión estadística.* Consiste en el rechazo o no rechazo de la hipótesis nula.
9. *Conclusión.* Si H_0 se rechaza, se concluye que los datos no son evidencia suficiente que apoye la hipótesis nula. Si no se rechaza H_0 se concluye que los datos sobre los cuales se realizó la prueba proporcionan evidencia suficiente que apoya, pero no demuestra la hipótesis nula.

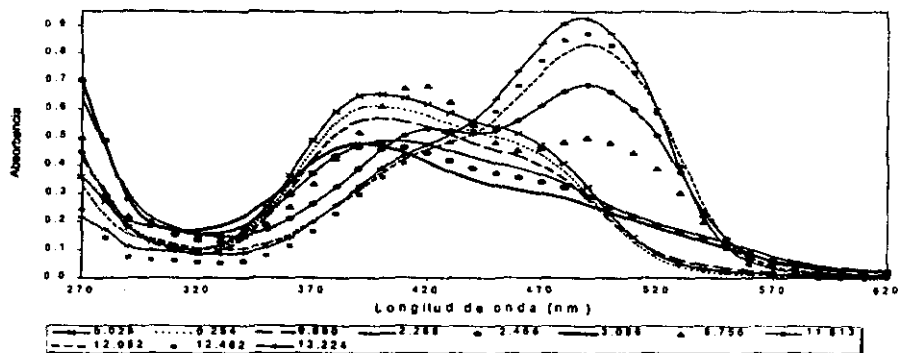
Tabla 14.1. Percentiles de la Distribución t-Student. ⁽³¹⁾

$g.l.$	$t_{0.95}$	$t_{0.975}$
1	6.3138	12.7060
2	2.9200	4.3027
3	2.3534	3.1825
4	2.1318	2.7764
5	2.0150	2.5706
6	1.9432	2.4469
7	1.8946	2.3646
8	1.8595	2.3060
9	1.8331	2.2622
10	1.8125	2.2281
11	1.7959	2.2010
12	1.7823	2.1788
13	1.7709	2.1604
14	1.7613	2.1448
15	1.7530	2.1315
16	1.7459	2.1199
17	1.7396	2.1098
18	1.7341	2.1009
19	1.7291	2.0930
20	1.7247	2.0860
25	1.7081	2.0595
30	1.6973	2.0423
50	1.6759	2.0086
100	1.6602	1.9840
200	1.6525	1.9719
∞	1.6450	1.9600

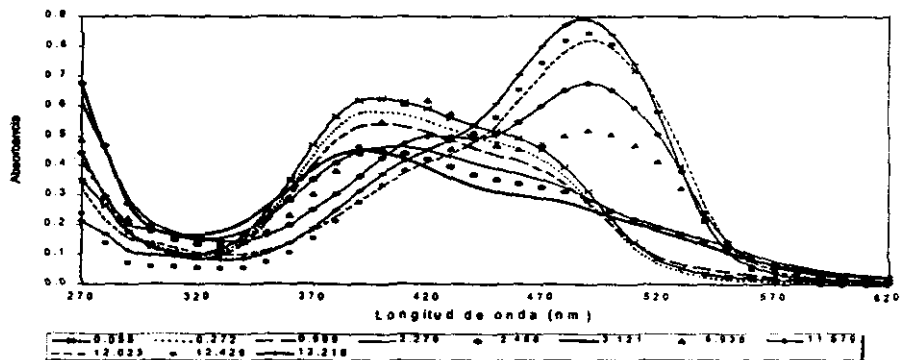
XV. APÉNDICE 6.

XV.1. Espectros de absorción obtenidos experimentalmente y simulados, mediante el modelo "M" y "E", para el sistema Cu(II)-PAR en función del pH a diferentes proporciones entre el cobre (II) y el PAR.

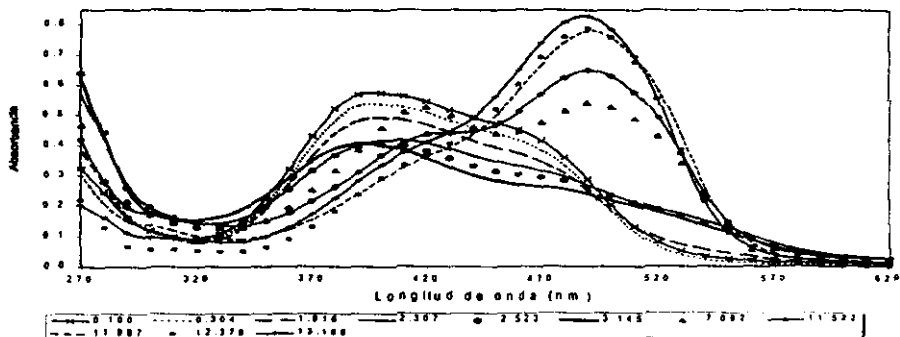
Espectros de Absorción experimentales a la proporción PAR/Cu(II)=21.71



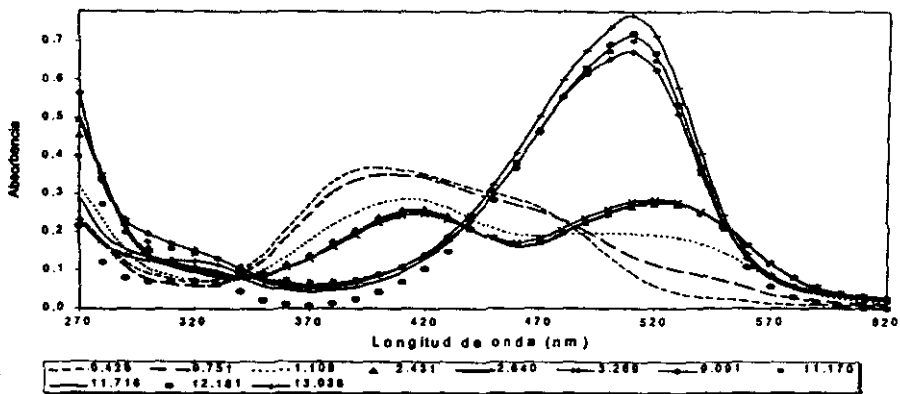
Espectros de Absorción experimentales a la proporción PAR/Cu(II)=16.29



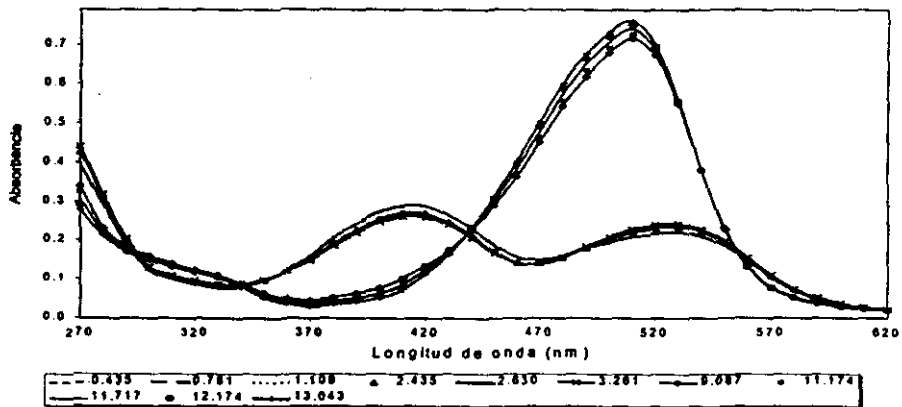
Espectros de Absorción experimentales a la proporción PAR/Cu(II)=11.04



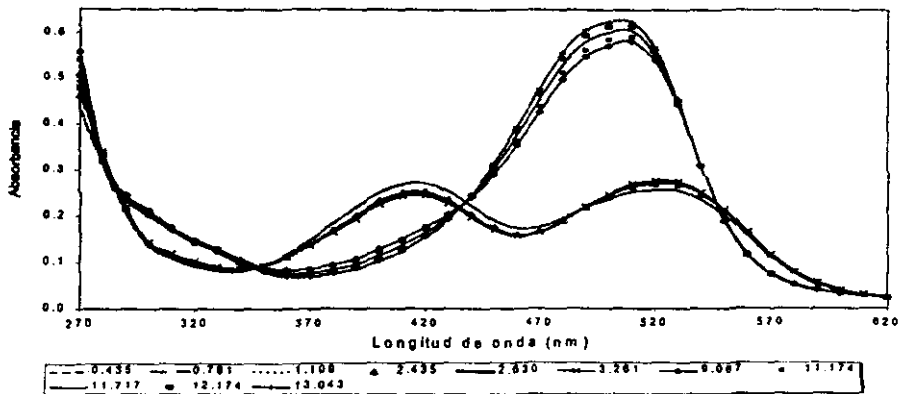
Espectros de Absorción experimentales a la proporción Cu(II)/PAR=1.24



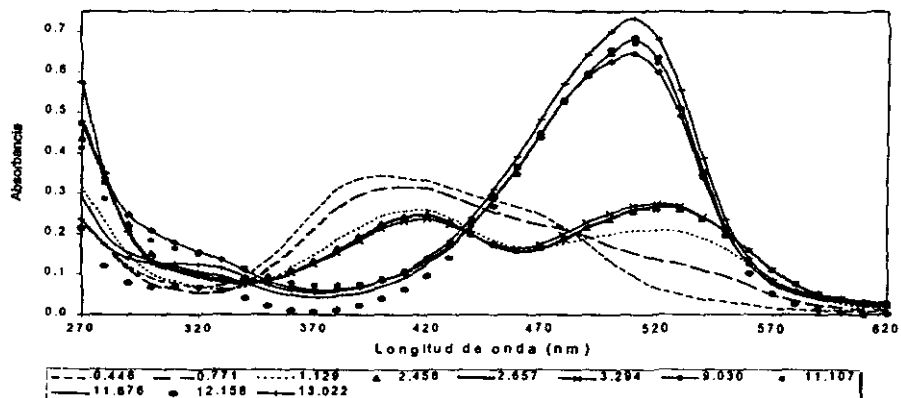
Espectros de Absorción obtenidos por "M" a la proporción Cu(II)/PAR=1.24



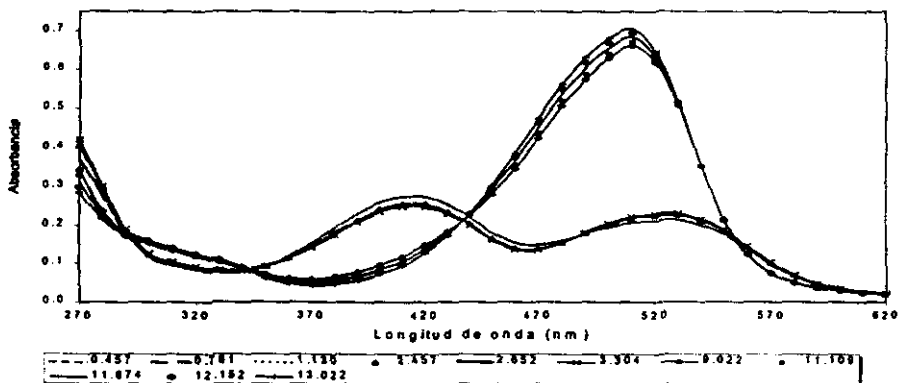
Espectros de Absorción obtenidos por "E" a la proporción Cu(II)/PAR=1.24



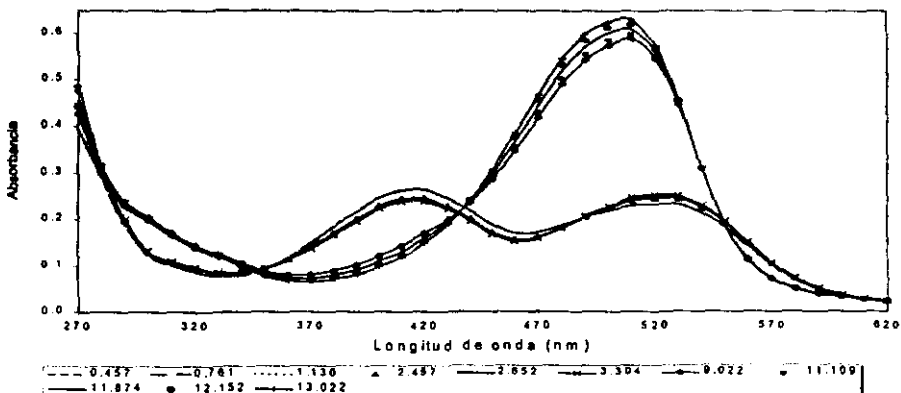
Espectros de Absorción experimentales a la proporción Cu(II)/PAR=2.22



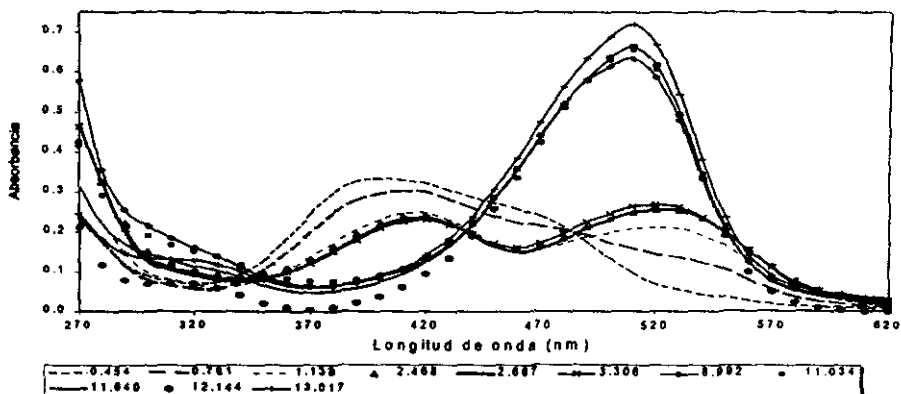
Espectros de Absorción obtenidos por "M" a la proporción Cu(II)/PAR=2.22



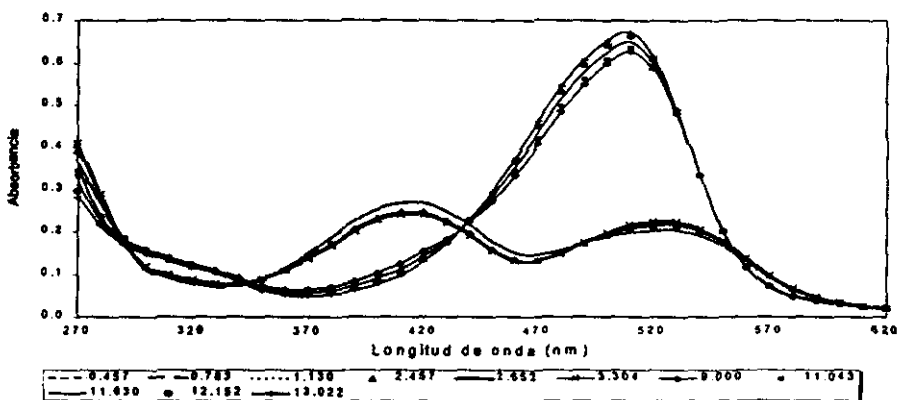
Espectros de Absorción obtenidos por "E" a la proporción Cu(II)/PAR=2.22



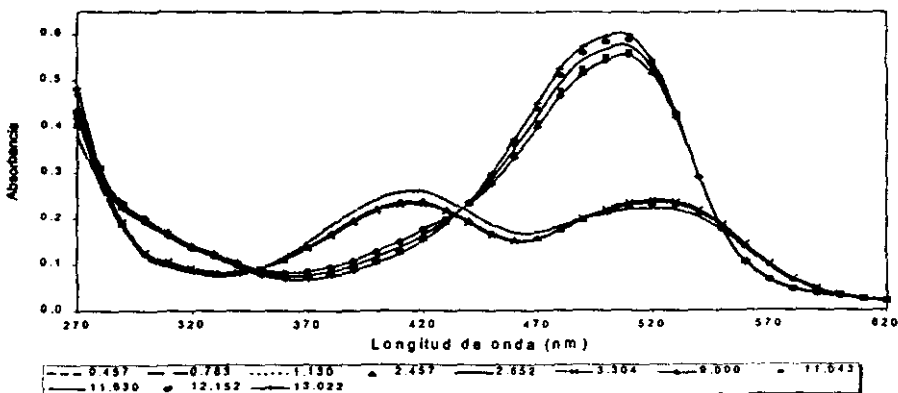
Espectros de Absorción experimentales a la proporción Cu(II)/PAR=2.73



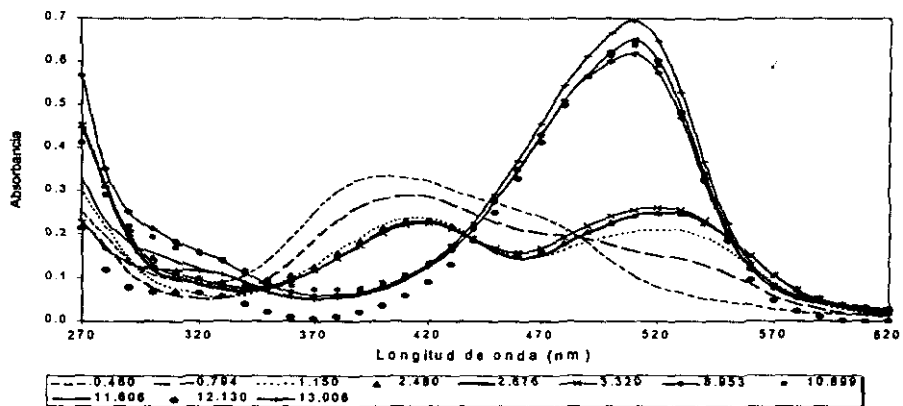
Espectros de Absorción obtenidos por "M" a la proporción Cu(II)/PAR=2.73



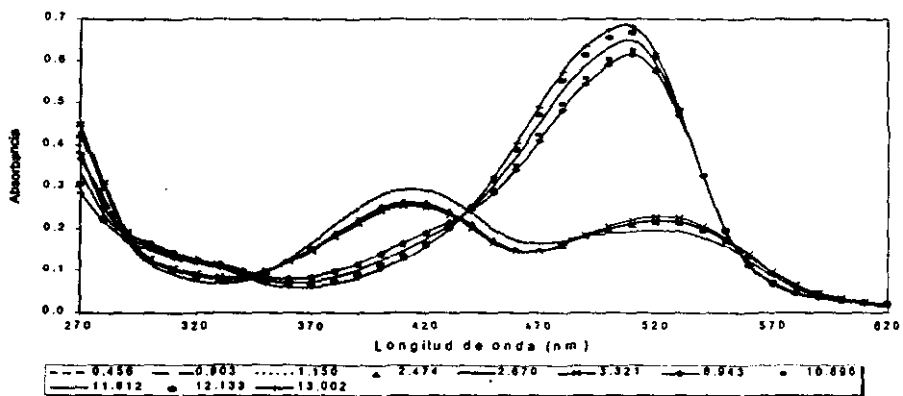
Espectros de Absorción obtenidos por "E" a la proporción Cu(II)/PAR=2.73



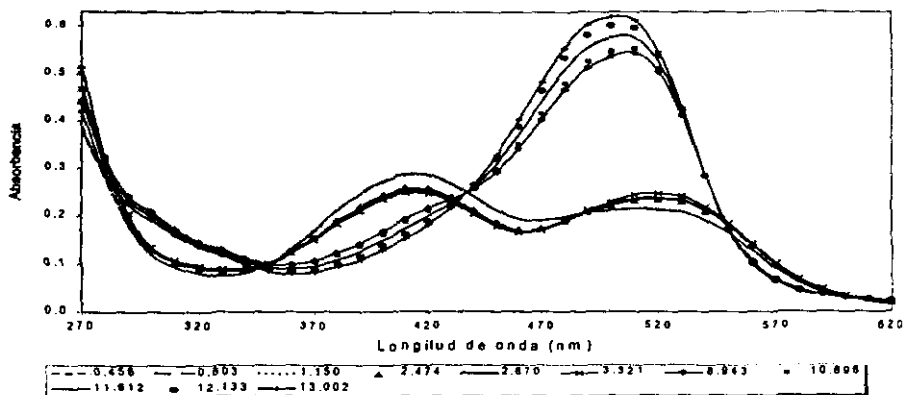
Espectros de Absorción experimentales a la proporción Cu(II)/PAR=3.24



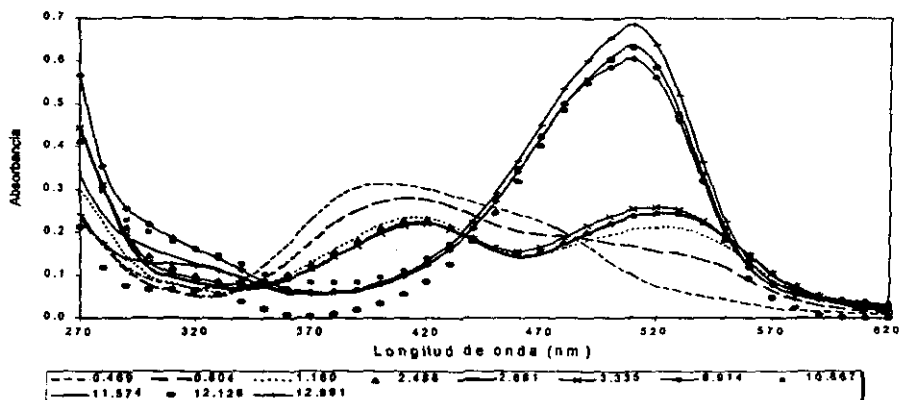
Espectros de Absorción obtenidos por "M" a la proporción Cu(II)/PAR=3.24



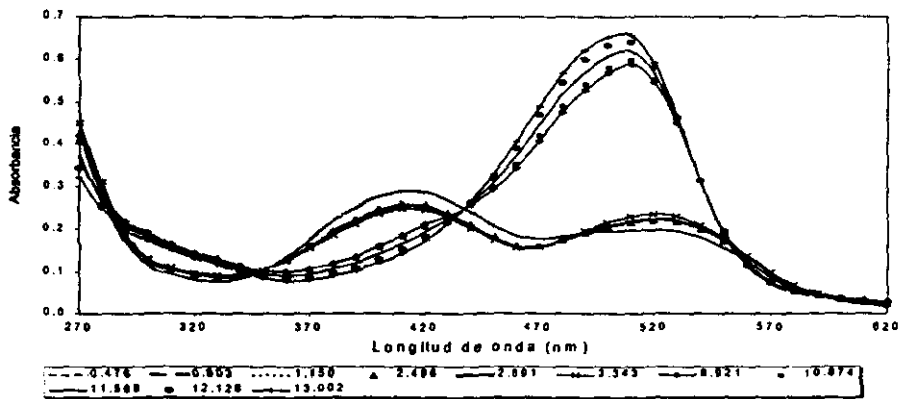
Espectros de Absorción obtenidos por "E" a la proporción Cu(II)/PAR=3.24



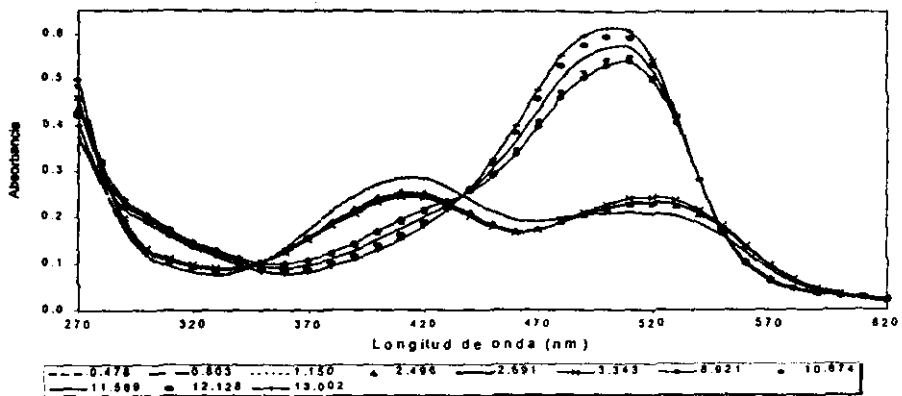
Espectros de Absorción experimentales a la proporción Cu(II)/PAR=3.70



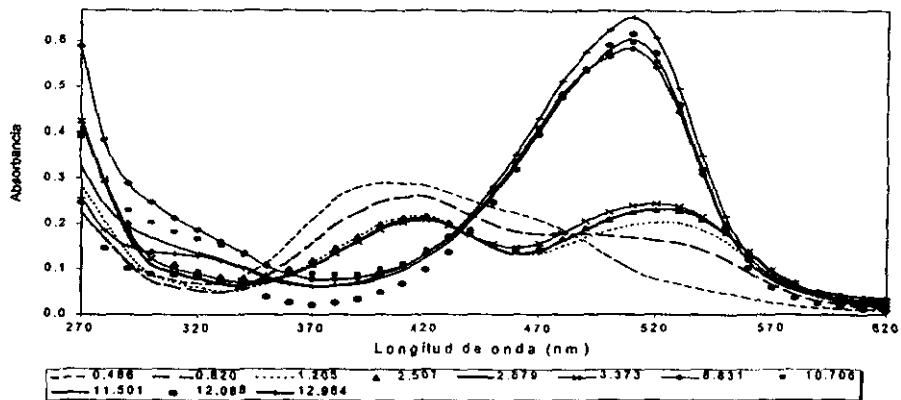
Espectros de Absorción obtenidos por "M" a la proporción Cu(II)/PAR=3.70



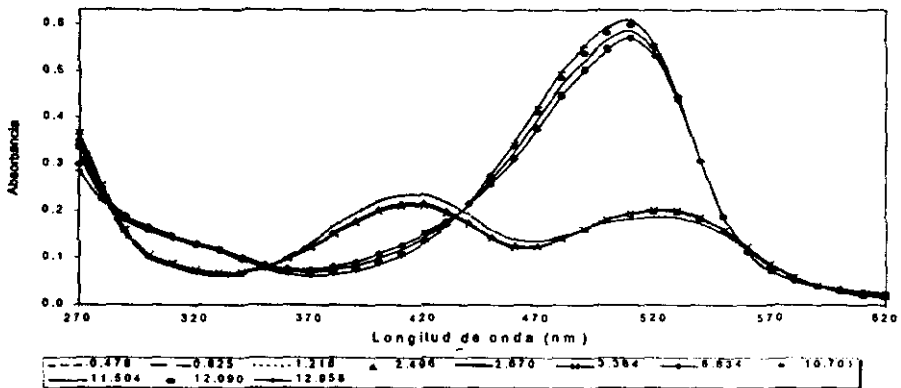
Espectros de Absorción obtenidos por "E" a la proporción Cu(II)/PAR=3.70



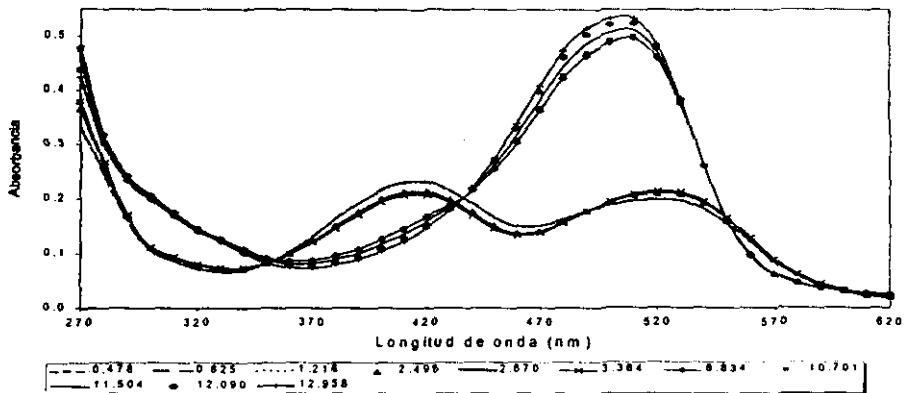
Espectros de Absorción experimentales a la proporción Cu(II)/PAR = 4.73



Espectros de Absorción obtenidos por "M" a la proporción Cu(II)/PAR = 4.73



Espectros de Absorción obtenidos por "E" a la proporción Cu(II)/PAR = 4.73



XVI. APÉNDICE 7.

XVI.1. Diagramas de Distribución del sistema Cu(II)-PAR.

Diagrama de Distribución a la proporción PAR/Cu(II)=1.36

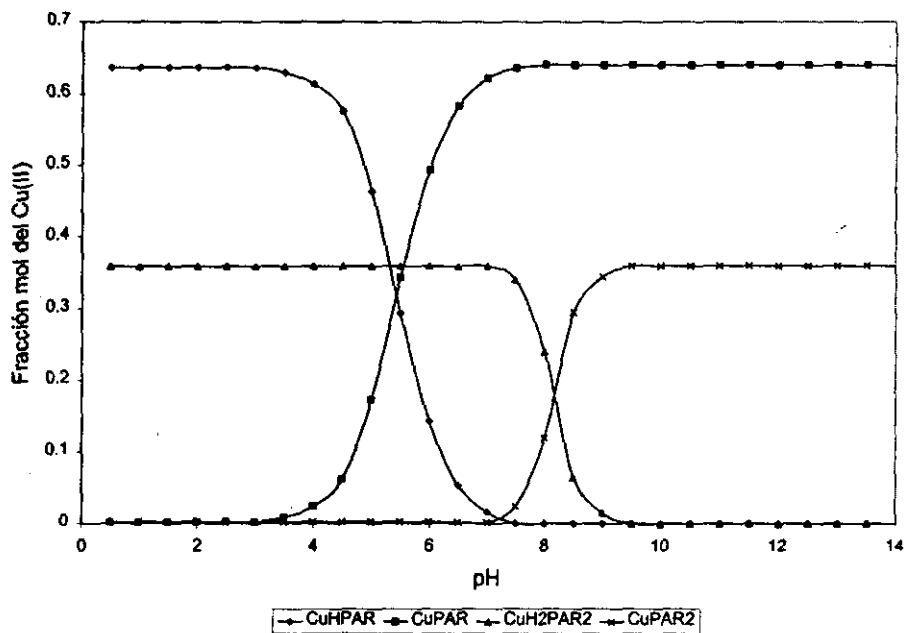


Diagrama de Distribución a la proporción Cu(II)/PAR=1.24

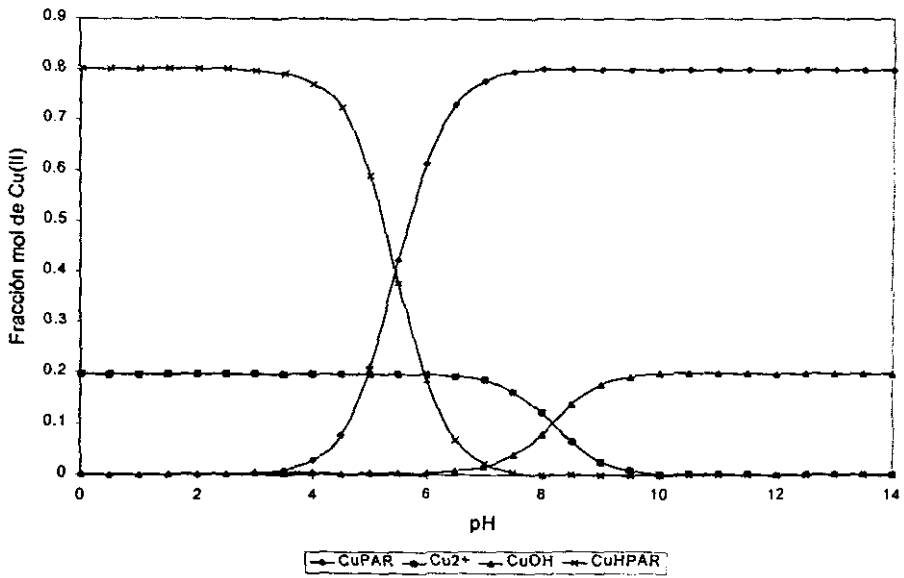


Diagrama de Distribución a la proporción Cu(II)/PAR=2.22

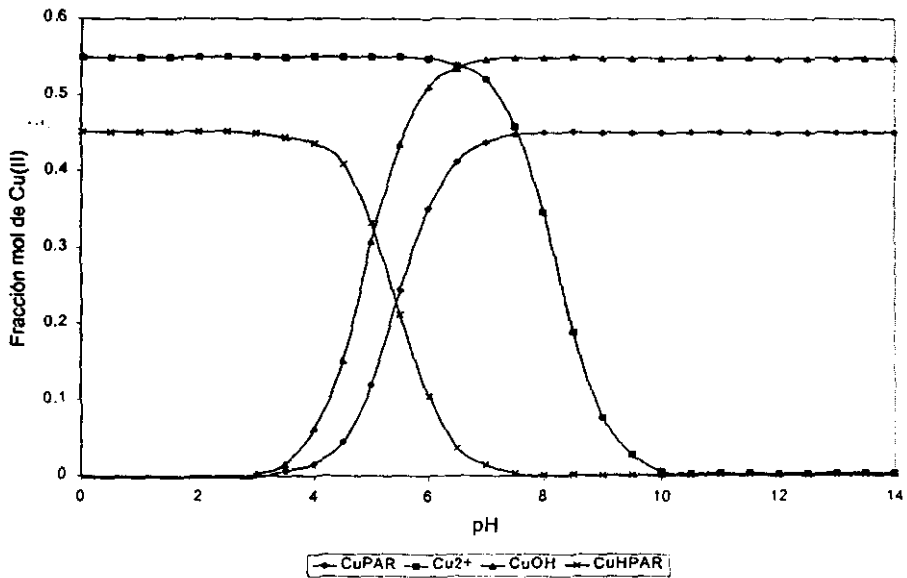


Diagrama de Distribución a la proporción Cu(II)/PAR=2.73

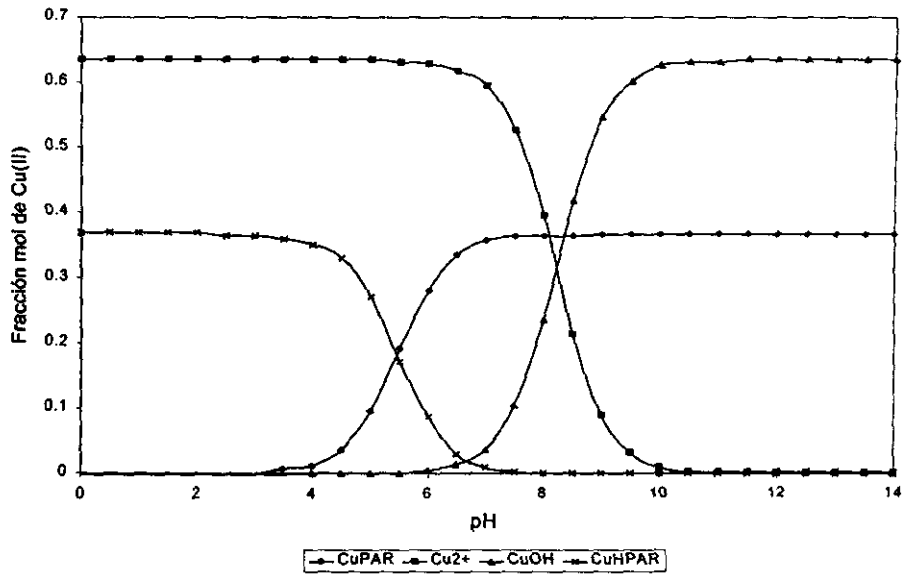


Diagrama de Distribución a la proporción Cu(II)/PAR=3.24

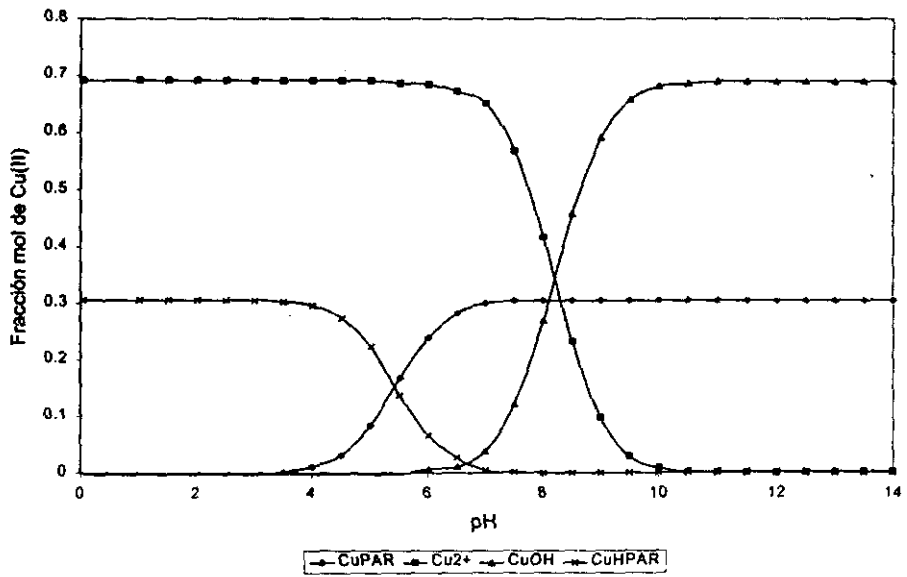


Diagrama de Distribución a la proporción Cu(II)/PAR=3.70

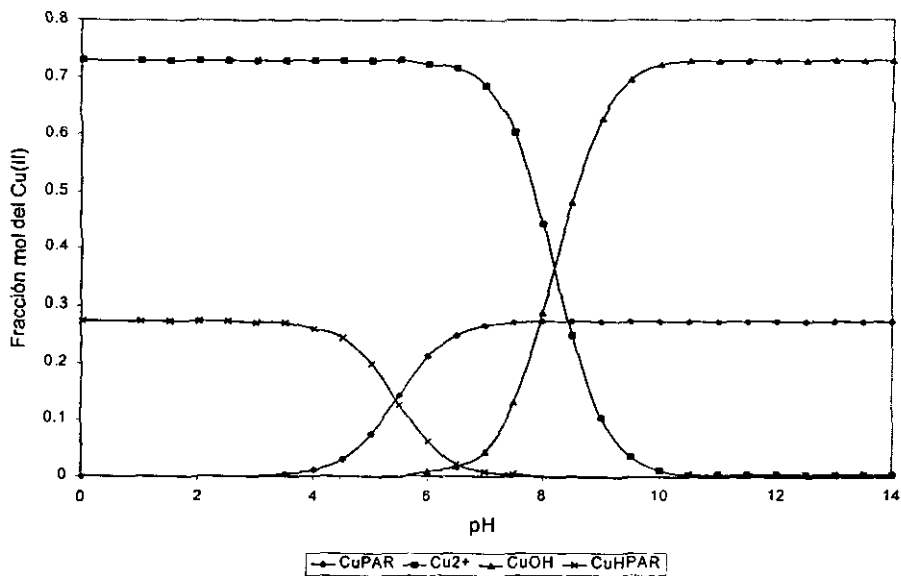


Diagrama de Distribución a la proporción Cu(II)/PAR=4.73

