

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

**DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE LAS CONSTANTES DE ACIDEZ
DE UN NUEVO AZOCOMPUESTO, 2-FENILAZO-4-METIL-FENILFENOL (MFF)
EN MEZCLAS AGUA-ETANOL**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO PRESENTA:

ROBERTO EDUARDO GORDILLO VARGAS

ASESORA: DRA. MA. GUADALUPE PÉREZ CABALLERO

CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

A mis papas y mi hermana por el ejemplo, el cariño, la paciencia y la formación como persona. Sin ustedes esto no sería posible.

A mis amigos Milton, Emmanuel y Martín por el apoyo siempre en lo bueno y lo malo, por ser parte de la mejor etapa de mi vida.

A Paola por hacerme tan feliz, eres lo mejor que me ha pasado en la vida y gracias a ti mis sueños se están cumpliendo con esta "historia de un amor".

A mi maestra Dra. Guadalupe Pérez Caballero por la paciencia y el compromiso, sin usted no lo hubiera terminado.

Al señor Draucín Jiménez Celí por el apoyo técnico.

A la sección de química analítica por las facilidades brindadas.

A la UNAM, mi alma matter, por la formación que me dio.

Dedicada a mi amigo Emmanuel Vázquez Torres, TE EXTRAÑO. Adios!!

INDICE

1.Resumen	1
2.Objetivos	2
2.1.Objetivo General	2
2.2.Objetivos Particulares	2
3.Introducción	3
4.Generalidades	4
4.1.Síntesis	4
4.2.Purificación	5
4.3.Aplicaciones y Usos	5
4.4.Propiedades Químicas	7
4.4.1.Ácido Base	7
4.4.1.1.Efecto del disolvente	7
4.4.1.2.Funciones Termodinámicas	9
4.4.1.3.Solvatación Preferencial	10
4.4.1.4.Parámetros Empíricos de Polaridad	11
4.4.1.4.1. $E_{T(30)}$	12
4.4.1.4.2. B_{KT}	13
4.4.2.Tautomería	14
4.4.3.Complejos	15
4.4.4.Estados de Agregación	16
4.4.4.1.Concentración	16
4.4.4.2.Disolvente	16
4.4.4.3.Otros Factores	17
4.5.Espectrofotometría	17
4.6.Interpretación de Puntos Isosbéticos	19
5.Determinación del pH	20
5.1.La Celda	20
5.1.1.Con Unión Líquida	20
5.1.2.Sin Unión Líquida	20
5.2.pH en Medio Acuoso	21
5.3.pH en Medio Semi-acuoso	23
6.Determinación del pK_a	26
6.1.Ejemplo de Método Clásico	26
6.1.1.Número de Especies	26
6.1.1.1.Relaciones Molares	26

6.2.Programas Computacionales	27
6.2.1.Constante de Acidez	27
6.2.2.Número de Especies	28
7.Yasuda-Shedlovisky	30
7.1.Extrapolación de Yasuda Shedlovisky	30
8.Parte Experimental	31
8.1.Obtención de Espectros	31
8.1.1.Equipos	31
8.1.2.Reactivos	31
8.1.3.Preparación de Soluciones	32
9.Resultados y Discusión	33
9.1.Características Espectrales de las Formas Ácida y Básica	33
9.2.TRIANG	39
9.3.SQUAD	40
9.4.Diagrama de Distribución de Especies	42
9.5.Simulación de Espectros Experimentales	44
9.6.Yasuda-Shedlovisky	46
9.7.Regresión Multiparamétrica	48
9.8.Ratificación de Resultados	50
10.Conclusiones	51

1 RESUMEN

En una investigación anterior, se realizó la obtención típica de un compuesto azoico nuevo, el 2-fenilazo-4-*p*-metil-fenilfenol (FMF), su purificación por cromatografía en columna así como su estructura y pureza con diferentes técnicas espectroscópicas (RMN del ^{13}C y del ^1H , IR).

En la presente tesis se determinaron espectrofotométricamente los valores de las constantes de acidez aparentes en mezclas de agua-etanol a diferentes porcentajes, mediante la obtención de los espectros de absorción a distintos pH's y el posterior tratamiento de los datos con programas computacionales. Posteriormente se determinó la constante en medio acuoso por un método de extrapolación y otro de correlación multiparamétrica que tomó en cuenta diversos parámetros empíricos de polaridad.

2 OBJETIVO GENERAL

2.1 OBJETIVO GENERAL:

Determinar espectrofotométricamente las constantes de acidez de un nuevo ^{A1} azoderivado, 2-fenilazo-4-*p*-metil-fenilfenol (FMF), en mezclas agua-etanol por métodos computacionales y a partir de éstas, evaluar la constante de acidez en medio acuoso.

2.2 OBJETIVOS PARTICULARES:

- Obtener datos espectrofotométricos en diferentes mezclas agua etanol de acuerdo con los límites de solubilidad del azocompuesto bajo condiciones óptimas previamente establecidas.
- Determinar el número de especies mediante el programa computacional TRIANG y las constantes de acidez en medio agua-etanol por medio de el programa SQUAD.
- Evaluar, a partir de las constantes en mezclas agua-etanol, la constante de acidez en medio acuoso por extrapolación a través de la función Yasuda-Shedlovsky y mediante una correlación multiparamétrica que involucra diversos parámetros empíricos de polaridad.

3 INTRODUCCIÓN

Un creciente interés de la Química Analítica en los últimos años, ha sido la búsqueda de nuevos ligandos orgánicos tales como los azoderivados, para mejorar la selectividad y sensibilidad de los diferentes métodos y técnicas de análisis químico. Particularmente, en el análisis químico se utilizan como indicadores ácido-base y como reactivos cromogénicos. Dichas aplicaciones requieren el conocimiento de los equilibrios ácido-base, redox, tautoméricos y de complejación. Por otra parte, estos compuestos han sido utilizados desde hace largo tiempo como colorantes en la industria textil para teñido de telas naturales y sintéticas, para fabricar pinturas o tintes⁴⁰, en la purificación de proteínas y muy recientemente los azocompuestos han tenido auge en aplicaciones de alta tecnología tal como en el diseño molecular de dispositivos electrónicos para almacenamiento de memoria⁴¹.

El conocimiento de los valores de las constantes de acidez en disolventes no acuosos o semi-acuosos permite realizar identificaciones, separaciones, determinaciones ácido-base y formación de complejos, que de otro modo, no serían posibles en medio acuoso²¹.

En la presente investigación se determinaron los valores de las constantes de acidez de un nuevo compuesto, el 2-fenilazo-4-*p*-metil-fenilfenol (FMF), en mezclas agua-etanol. Además, debido a su baja solubilidad en medio acuoso, se determinó el valor de la constante en este medio por un método de extrapolación²⁰ y mediante una correlación multiparamétrica, involucrando los parámetros empíricos de solvatación²⁷. Los valores de estas constantes contribuirán, sin duda alguna, a mejorar determinaciones ácido-base y complejométricas.

4 GENERALIDADES

4.1 SÍNTESIS^{A1}:

Este tipo de productos coloridos se conocen desde el siglo pasado. En 1858, Peter Griess los descubrió y los sintetizó. Griess empleó dos pasos fundamentales que se siguen hasta la actualidad:

■ La **formación de la sal de diazonio**: Se efectúa mediante una arilamina primaria en presencia de ácido nitroso. Casi todas las aminas primarias aromáticas pueden dar origen a un compuesto azoico².

■ La **copulación**: Reacción entre la sal de diazonio, formada en el paso anterior, y una amina aromática o un fenol. Se produce en disolución acuosa a temperatura ordinaria. Todos los componentes de copulación empleados para la síntesis de colorantes azoicos poseen una característica en común, un átomo activo de hidrógeno ligado a un átomo de carbono. Debemos recordar que la reacción de copulación compite con otras dos reacciones; así la elección de condiciones adecuadas favorecerá la obtención del colorante^{2,36}.

Debido a lo anterior, los compuestos utilizados generalmente para la síntesis son:

- I. Compuestos que poseen hidroxilos fenólicos (naftoles y fenoles).
- II. Aminas aromáticas (naftalina y anilina).
- III. Compuestos heterocíclicos (pirroles, indoles).

IV. Compuestos con grupos cetónicos enolizables, tipo alifáticos.

4.2 PURIFICACIÓN:

Los azo-compuestos son muy reactivos por lo que sufren varias reacciones laterales dependiendo de las condiciones de trabajo, como pueden ser:

- a) Reacciones de reemplazo del grupo diazonio.
- b) Hidrólisis: ocurre al acidificarse la sal de diazonio.

Debido a estas características, estos colorantes se purifican utilizando cromatografía en columna y/o capa fina, evaporación, secado al vacío y re-cristalizaciones sucesivas.

4.3 APLICACIONES Y USOS:

Referirse a los colorantes azoicos implica hablar de aquellos que tienen la más amplia gama de usos: es la clase más numerosa y bien caracterizada de este ramo industrial. Pueden contener uno o varios grupos azo (-N=N-) en los cuales los sustituyentes son arilos y alquilos³⁶.

Todos los compuestos azo aromáticos son sólidos de color amarillo, rojo, violeta o azul.

El doble enlace en el grupo azo produce isómeros geométricos (*cis* y *trans*) y generalmente la forma más estable es la *trans*²⁹.

Entre las múltiples aplicaciones de los azocompuestos se pueden contar:

- El teñido de fibras textiles³.
- Coloración de aceites minerales y plásticos.
- Cosméticos⁸.
- Dispositivos cristal-líquido.
- Sistemas de conversión de energía solar.
- Técnicas analíticas como la cromatografía de afinidad y la espectrofotometría⁶.
- Almacenamiento de información digital³⁷.

Son utilizados en análisis químico para estudiar la complejación de los metales aprovechando su naturaleza cromogénica⁶, y además se les utiliza en la detección de iones metálicos en los surfactantes valiéndose del efecto que tienen éstos entre los complejos metal-colorante azoico.

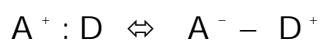
Cabe hacer notar que, en la actualidad, están recibiendo mucha atención como materiales para aplicaciones fotoeléctricas, especialmente en la grabación de información óptica, esto debido a su excelente sensibilidad óptica. Dicha actividad está en auge. En general, la grabación se conduce en gran manera como una absorción de la energía irradiada por un rayo láser. El grabado se hace por la deformación causada por la incidencia del rayo sobre las moléculas del

azocompuesto. La reproducción de la información es derivada de la lectura de las diferencias entre las refractancias de la sección deformada por el láser, y la que no.

4.4 PROPIEDADES QUÍMICAS:

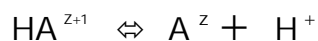
4.4.1 Ácido base:

Según la definición de Lewis, el ácido es aquella molécula capaz de aceptar un par de electrones, mientras que la base es capaz de donarlos:



El complejo de Lewis ácido-base es formado por el traslapamiento entre el orbital desocupado del receptor y el ocupado del donador.

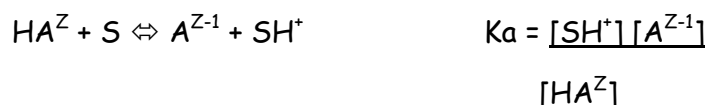
De acuerdo a Brönsted y Lowry, el ácido es capaz de donar un protón, mientras que la base es capaz de recibirlo. Debido a que en disolución el protón no puede existir aislado, se requiere la presencia de una base con mayor afinidad al protón que el ácido⁵. De acuerdo con la siguiente ecuación:



4.4.1.1 Efecto del disolvente en las propiedades ácido base de los azocompuestos:

Los azocompuestos tienen propiedades ácido-base, las cuales se ven influenciadas por el disolvente en el que se encuentran¹³.

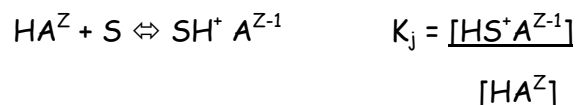
El equilibrio de un azocompuesto ácido en un disolvente básico capaz de aceptar iones hidrógeno se expresa como:



Generalmente, los valores de pK_a obtenidos en medios semi-acuosos se incrementan proporcionalmente al incremento del disolvente no acuoso, debido a que el valor de la constante dieléctrica se ve disminuido.

Esta disociación, de naturaleza iónica, es consecuencia de dos fenómenos diferentes:

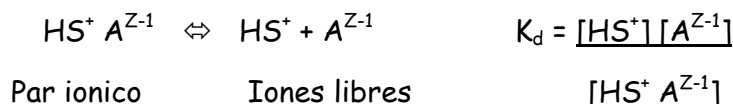
- a) *Efecto de Ionización* o Solvólisis: una ionización química del disolvente, da como resultado cierto grado de ionización del enlace H-A, debido a la transferencia del protón a las moléculas del disolvente:



K_j es llamada constante de ionización.

Este fenómeno depende del carácter básico del disolvente.

- b) *Efecto de disociación*. La disociación iónico del par iónico[†], $HS^+ A^{Z-1}$, depende de la constante dieléctrica:



[†] Un par iónico se define como un par de iones con carga opuesta con una esfera de solvatación común cuyo tiempo de vida es suficientemente largo para que sea reconocido como una entidad cinéticamente identificable en disolución y para el cual sólo se consideran las fuerzas electrostáticas de enlace.

K_d es llamada constante de disociación.

Existen varios procesos que contribuyen a la disociación de un ácido. Como se observa en un principio en la reacción planteada, se da una solvatación parcial del ácido, formando transitoriamente el par iónico HS^+A^{z-1} .

4.4.1.2 Funciones Termodinámicas:

Los procesos anteriores que contribuyen a la disociación de un ácido, se pueden analizar a través de un tratamiento termodinámico.

Como ya se mencionó la disociación del ácido ocurre en dos etapas: la primera en donde se da una solvatación parcial del ácido, que depende del carácter básico del disolvente y de las propiedades ácido base inherentes del propio ácido, da como resultado la formación del par iónico HS^+A^{z-1} . y la segunda que corresponde a la ionización total del ácido en $HS^+ + A^{z-1}$, que depende de la constante dieléctrica del disolvente ($^s\varepsilon$). Estos dos fenómenos en conjunto determinan la cantidad de moléculas que se separarán para dar la forma ionizada del ácido y el disolvente protonado.

La función termodinámica que representa dichas interacciones, involucra algunas consideraciones:

- Coeficiente de actividad del disolvente igual a 1 en disoluciones diluidas.
- Concentración de pares iónicos y especies ácidas, sin solvatar, despreciables en disoluciones diluidas y de alta constante dieléctrica (como en disoluciones agua-etanol).
- Valores de ΔG° de las especies ácido-base similares.
- El valor del radio r para todos los iones es igual¹⁰.

Capítulo 4 GENERALIDADES

Entonces la ecuación queda:

$${}^S pK_a = {}^w pK_{HA}^{\circ} - {}^{\text{vac}} pK_{\text{HS}^+}^{\circ} + {}^{\text{vac}} pK_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\circ} - \frac{e(z-1)}{2.303({}^S \epsilon) r kT} \left(\frac{1}{{}^S \epsilon} - \frac{1}{{}^w \epsilon} \right) - \frac{\sum_S {}^S G_{\text{solv}}^{\circ} - \sum_w {}^w G_{\text{solv}}^{\circ}}{2.303RT} \quad 4.1$$

Donde:

${}^{\text{vac}} pK_{\text{HA}}^{\circ}$ y ${}^{\text{vac}} pK_{\text{HS}^+}^{\circ}$	son las constantes de disociación de una sustancia y el disolvente protonado en el vacío (o de referencia).
${}^{\text{vac}} pK_{\text{HS}^+}^{\circ}$	es el valor intrínseco de basicidad del disolvente.
$\frac{e(z-1)}{2.303({}^S \epsilon) r kT}$	representa las interacciones electrostáticas entre los iones presentes en la disolución.
Z	es la carga de la especie ácida.
kT	es la energía de agitación térmica.
r	es el radio de los iones.
e	es la carga del electrón.

Se debe recordar que los términos pueden simplificarse o complicarse debido a que dependen del valor de Z . Para nosotros uno de los disolventes es el agua, y en este caso la ecuación queda como sigue:

$${}^S pK_a = {}^w pK_{HA}^{\circ} - {}^{\text{vac}} pK_{\text{HS}^+}^{\circ} + {}^{\text{vac}} pK_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\circ} - \frac{e(z-1)}{2.303({}^S \epsilon) r kT} \left(\frac{1}{{}^S \epsilon} - \frac{1}{{}^w \epsilon} \right) - \frac{\sum_S {}^S G_{\text{solv}}^{\circ} - \sum_w {}^w G_{\text{solv}}^{\circ}}{2.303RT} \quad 4.2$$

En la cual se considera que r permanece constante cuando el ácido se transfiere del agua al disolvente o viceversa. Se observa que la única diferencia sería la de una constante, si los ácidos tuvieran la misma carga, radio y efectos de solvatación muy parecidos.

4.4.1.3 Solvatación preferencial en mezclas de disolventes:

Los químicos han tratado durante largo tiempo de entender y explicar, con diversas teorías¹³, el proceso de solvatación. Desafortunadamente estas teorías no son del todo satisfactorias, ya que cuando un soluto se disuelve en una

mezcla de disolventes, el efecto de la solvatación específica determina la proporción que los disolventes tienen en la esfera de solvatación del soluto, y ésta es diferente a las encontradas en el resto de la disolución. Por lo cual la solvatación preferencial es atribuida principalmente al exceso o la deficiencia de uno de los disolventes^{14, 18}. Debemos tomar en cuenta que varias propiedades, incluyendo el pK_a , son muy sensibles a las proporciones de los disolventes, por lo que se ven considerablemente afectadas.

Debido a lo poco satisfactorio de las teorías que intentan explicar este fenómeno, se ha dado lugar a la utilización de diversos parámetros obtenidos experimentalmente.

4.4.1.4 Parámetros empíricos de polaridad:

Se ha observado que los cambios del medio provocan alteraciones en la dirección y extensión del equilibrio químico, en la orientación de las moléculas, en la cinética de la reacción, en el comportamiento espectroscópico, etcétera, lo cual pone en evidencia la relevancia de los disolventes. Esta complejidad ha originado que hasta hoy, las teorías para predecir el efecto de medio, particularmente en mezclas de disolventes, sea limitado. Sin embargo, el establecimiento de parámetros empíricos de polaridad han sido útiles en la predicción de la naturaleza de las interacciones disolvente-soluto.

Estos parámetros son determinados empíricamente a través de índices numéricos, los cuales son denominados parámetros empíricos de polaridad^{5, 32}. Para obtener datos más reales de parámetros empíricos, se utilizan solutos de referencia, los cuales ofrezcan la mayor cantidad de interacciones con el disolvente.

Entre los más utilizados están la escala $E_T(30)$ ²⁷ y los parámetros de Kamlet-Taft (α , β , π^*).

4.4.1.4.1 $E_{T(30)}$: es un parámetro determinado a través de desplazamientos espectrales de las bandas de absorción que un colorante, utilizado como referencia, presenta al interactuar con el disolvente. La estructura de este colorante es tal, que se propician cambios de color, a lo largo del espectro visible. Este parámetro mide la acidez de Lewis, basado en la energía de transición para la banda de absorción solvatocrómica de longitud de onda más larga del colorante betaína fenóxido N piridonio.

De acuerdo a la ecuación:

$$E_T = hc\nu N_A = 2.859 \times 10^{-3} \nu \quad 4.3$$

El valor de $E_T(30)$ para un disolvente es simplemente definido como la energía de transición del colorante betaína disuelto en este disolvente, medido en kcal/mol⁵. Como se observa la betaína tiene la única función de referencia, ya que así la banda de absorción solvatocrómica se encuentra a longitudes de onda más grandes.

Se ha observado que cuando en el sistema no existen interacciones específicas, en este parámetro predomina la influencia de la constante dieléctrica del medio ^{A3}.

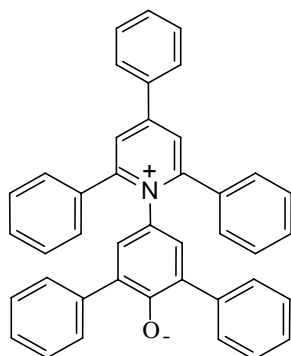


Figura 4.1. Estructura de la Betaína

4.3.1.4.2 B_{KT} : es una medida de la basicidad de Lewis de un medio dado, es complementario del $E_T(30)$, en otras palabras es una medida de la dipolaridad/dipolarizabilidad y de la capacidad aceptora del puente de hidrógeno del disolvente.

La ecuación multiparamétrica de Kamlet-Taft²² se obtuvo debido a que las ecuaciones uniparamétricas no se pueden aplicar satisfactoriamente a muchos sistemas.

Con el fin de tomar en cuenta varios aspectos de la solvatación, propusieron la siguiente ecuación:

$$XYZ = XYZ_0 + s(\pi^* + d\delta) + a\alpha + b\beta + h\delta_H + e\xi \quad 4.4$$

La cual correlaciona interacciones específicas del disolvente sobre muchos tipos de propiedades fisicoquímicas y parámetros de reactividad.

π^*	Índice de la dipolaridad/dipolarizabilidad del disolvente (la habilidad del disolvente para estabilizar una carga en virtud de su constante dieléctrica).
α	Escala de acidez del disolvente (la habilidad del disolvente para donar un protón).
β	Escala de basicidad (medida de la capacidad que el disolvente

Capítulo 4 GENERALIDADES

	tiene para aceptar un protón proveniente del soluto).
XYZ_0	Valor de la propiedad si α , β y π^* son iguales a cero.
ξ	Medida de covalencia coordinada.
δ_H	Parámetro de Hildebrand, el cual es una medida de las interacciones disolvente-disolvente.
δ	Término de corrección de polarizabilidad.

Esta ecuación aplicada a nuestro sistema quedaría de la siguiente forma:

$$pK = pK_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta \quad 4.5$$

A la cual se le pueden hacer algunas simplificaciones dependiendo de la naturaleza del soluto y del disolvente.

4.4.2 Tautomería:

Los compuestos cuyas estructuras difieren marcadamente en el arreglo de sus átomos, pero que existen en equilibrio se denominan tautómeros.

Debe quedar claro que los tautómeros son diferentes compuestos (isómeros) con la misma fórmula condensada, pero con diferente estructura. El ejemplo más conocido es el ceto-enol^{2, 17}.

El enol consiste en un doble enlace carbono-carbono unido a un grupo OH, y es un hecho que al intentar obtener una estructura enólica obtenemos una estructura tipo ceto (grupo C=O).

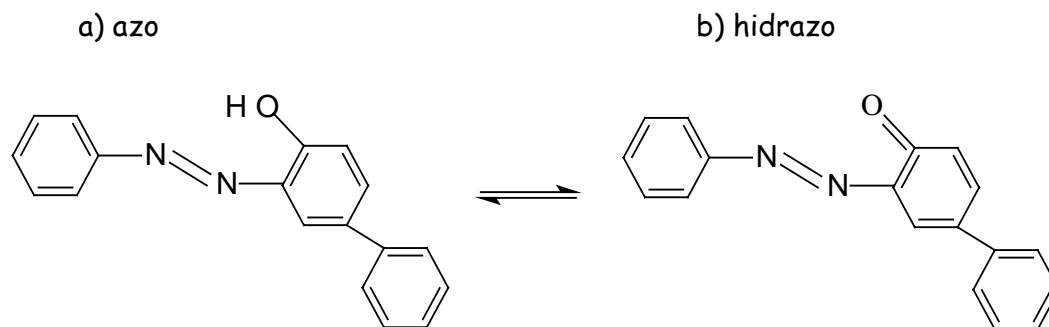


Figura 4.2. Equilibrio tautomérico

Por la importancia de los colorantes azoicos, sus propiedades tautoméricas están bien documentadas. El FMF presenta, al igual que todos los colorantes azoicos, un par de estructuras tautoméricas denominadas azo-hidrazona, un aumento en la polaridad del disolvente desplaza el equilibrio hacia la forma hidrazo (la más dipolar), y viceversa.

La formación de puentes de hidrógeno con disolventes que acepten protones, estabiliza la forma azo, mientras que los disolventes que donen hidrógenos favorecen la formación del grupo hidrazo.

Las propiedades ácido-base del compuesto están dadas por la forma tautomérica que predomine, por lo tanto es importante saberla^{33, 34}.

4.4.3 Complejos:

La formación de complejos es utilizada en diversos procesos en la industria química, casi todos los iones metálicos pueden formar complejos, combinándose con uno o más ligandos, mediante enlaces covalentes. El ligando aporta ambos electrones. Los quelatos (ligandos multidentados) pueden ser formados y extraídos en una mezcla de agua-disolvente inmiscible. Dichos quelatos son a menudo coloridos por lo cual una de sus utilidades es la determinación de metales mediante métodos espectrofotométricos.

Los azocompuestos se emplean como reactivos cromogénicos, utilizados en la determinación de más de 45 metales, así como en procesos de separación de tierras raras^{4, 9}.

4.4.4 Estados de agregación:

Debido a la formación de dímeros, o agregados de mayor orden, y a las interacciones de las moléculas del azocompuesto consigo mismas o con las del disolvente su comportamiento sufre desviaciones de la ley de Beer. Esto se ha adjudicado a diversos factores:

4.4.4.1 Concentración:

El fenómeno de agregación se adjudica principalmente a las fuerzas de Van-der Waals, y en menor grado a interacciones ión-dipolo y dipolo-dipolo. Las influencias de éstas fuerzas determinan al posición del equilibrio de agregación⁷.

Recientemente, otros estudios¹⁹ aseguran que lo más importante detrás de este fenómeno son las interacciones entre las moléculas agua-agua, ya que, según este estudio, los solutos polares son acomodados dentro de la red de enlaces de hidrógeno, y cuando se encuentra más concentrado la esfera se destruye con más facilidad favoreciendo así la formación de agregados multi-moleculares¹⁹.

4.4.4.2 Disolvente:

La existencia de dímeros y monómeros debida a los enlaces intra e intermoleculares, se ve afectada por las propiedades físicas del

disolvente, entendiéndose que éste "define" el tipo de enlace reduciendo, incrementando o bloqueando la rapidez con la que se logra el equilibrio¹⁹.

4.4.4.3 Otros factores:

De acuerdo a varios estudios^{5, 16} se ha demostrado que existen otros factores como el impedimento estérico y la temperatura. El primero afecta debido a que la posición de los sustituyentes modifica la movilidad de la molécula, y esto altera su interacción con otras moléculas⁵. El segundo afecta debido a la energía presente en el sistema, provocando cambios en la especie más estable facilitando su disociación¹⁶.

4.5 ESPECTROFOTOMETRÍA:

El término espectrofotometría sugiere la medición de la cantidad de energía radiante que absorbe un sistema químico en función de la longitud de onda de la radiación, así como las mediciones por separado a longitudes de onda determinadas²⁰.

Cuando la molécula absorbe un fotón se *excita*, ya que gana energía. Cuando emite un fotón su energía disminuye, ese estado se conoce como estado basal. El uso de la luz para determinar la concentración de sustancias químicas, basado en el intercambio de un fotón es un método muy útil^{22, 29}.

La transmitancia se define como la fracción de luz incidente que sale de la muestra.

$$T = \frac{P}{P_0} \quad 4.6$$

Al incidir un haz de luz sobre una molécula, ésta absorbe energía, por lo que la luz que se emite (P_0) es mayor que la resultante (P). Por lo que solo varía desde 0 hasta 1.

Capítulo 4 GENERALIDADES

Existe otra característica que es más útil, ya que es directamente proporcional a la concentración y es la absorbancia, que se define matemáticamente de la siguiente forma:

$$A = \log_{10} \frac{P_0}{P} = -\log T = \varepsilon b c \quad 4.7$$

El último término de esta ecuación se le conoce como ley de Beer, y sus términos significan:

A	Absorbancia (adimensional).
c	Concentración molar.
ε	Absortividad molar (depende de la longitud de onda y de la naturaleza de la especie).
b	Longitud del paso óptico (cm).

La parte de la molécula a la que se debe la absorción de la luz se llama cromóforo. Cualquier sustancia que absorba luz visible se verá colorida cuando refleja la luz blanca o cuando ésta se transmite por ella. La sustancia absorbe ciertas longitudes de onda de la luz blanca, y el ojo humano detecta las longitudes de onda no absorbidas.

Para los sistemas en donde más de una especie absorbe, se utiliza la ley de aditividad, por lo que se expresaría de la siguiente manera:

$$A_{\lambda} = b \sum_{i=1}^j \varepsilon_{\lambda i} C_i \quad 4.8$$

Con lo que se explica que la absorción del sistema es igual a la suma de las absorbancias de cada especie. El subíndice λ significa que A y ε dependen de la longitud de onda a la que se trabajó.

4.6 INTERPRETACIÓN DE PUNTOS ISOSBÉSTICOS²⁶:

La posición de un equilibrio ácido-base varía con el cambio del pH. Una especie absorbente HA se convierte en otra especie absorbente A⁻ a medida que el pH se vuelve más básico según:



La existencia de este equilibrio se puede corroborar experimentalmente mediante la observación de al menos un punto en el que toda la familia de espectros presenta un mismo valor de absorbancia a una longitud de onda dada. A este punto, donde la absorptividad molar de cada especie es idéntica, se le denomina **punto isobéptico**^{22, 24, 36}.

La aparición de dos o más puntos máximos de absorción en un espectro, puede ser el resultado de más de una transición electrónica de una especie pura o la existencia de más de una especie.

Es posible poner en evidencia equilibrios de sistemas: ácido-base¹⁷, complejación²⁵, tautoméricos²⁶ y de agregación²⁴.

5 DETERMINACIÓN DEL pH

5.1 LA CELDA:

Existen dos tipos de celda:

- a. Con unión líquida.
- b. Sin unión líquida.

En esta determinación se utilizó una celda **sin unión líquida**.

5.1.1 Con unión líquida²²:

La unión líquida entre las disoluciones suele encontrarse en forma de puente salino, y se representa con una doble línea // como vemos en este ejemplo:



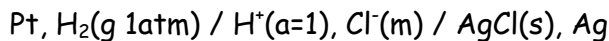
Se logra que uno de los potenciales sea constante al evitar el contacto de las disoluciones por medio del puente salino. La desventaja es la existencia de un potencial asociado a la unión líquida por lo que su potencial (de celda) se calcula de la siguiente forma:

$$E_{\text{Celda}} = E_j + E_{\text{Elect.ind.}} - E_{\text{Rf.}} \quad 5.1$$

5.1.2 Sin unión líquida²²:

Existe una interfase electrodo disolución, representada de la siguiente forma:

Capítulo 5 DETERMINACIÓN DEL pH



En la semi-celda izquierda su potencial queda definido por:

$$E = E_{\text{H}^+, \text{H}_2} - \frac{RT}{nF} \log \frac{(a_{\text{H}_2})^{1/2}}{a_{\text{H}^+}} \quad 5.2$$

Y en la semi-celda derecha el potencial se determinaría:

$$E = E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}^+} - \frac{RT}{nF} \log a_{\text{Cl}^-} \quad 5.3$$

Por lo que el potencial general de la celda es:

$$E = E^\circ_{\text{AgCl}, \text{Ag}^+} - E^\circ_{\text{H}^+, \text{H}_2} - \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{\text{Cl}^-} - a_{\text{H}^+}}{(a_{\text{H}_2})^{1/2}} \quad 5.4$$

5.2 pH EN MEDIO ACUOSO:

Es importante hacer notar la diferencia entre pH y paH, ya que el primero es el menos logaritmo de la concentración molar y el segundo es el menos logaritmo de la concentración molal por el coeficiente molal de la actividad. En general se utiliza el pH como paH debido en que a condiciones estándar las diferencias entre molaridad y molalidad son despreciables y la actividad en disoluciones infinitas tiende a cero.

$$pa_H = -\log(\gamma_H m_H) \quad 5.5$$

m_H	Molalidad el ión hidronio.
γ_H	Coeficiente molal del ión hidronio.

Ahora, en disoluciones diluidas el coeficiente de actividad puede calcularse con la ecuación de Debye-Hückel.

$$p\gamma = \frac{AI^{\frac{1}{2}}}{1 + a_oBI^{\frac{1}{2}}} \quad 5.6$$

<i>A y B</i>	Constantes de Debye-Hückel.
<i>a_o</i>	Tamaño del ión.
I	Fuerza iónica de la disolución.

En disoluciones acuosas:

$$A = 0.509$$

$$a_oB = 0.0329$$

En la práctica el pH se mide en términos de una celda electromotriz completa compuesta por un electrodo de vidrio y uno de referencia que puede ser el de plata/cloruro de plata o el de calomel.

La ecuación de Nernst nos da el potencial de la celda:

$$E = E^0 + 0.05916(pa_H - \log a_{Cl_{ref}}) + E_j \quad 5.7$$

Definiendo $E^{\circ'} = E^0 - 0.05916 \log a_{Cl_{ref}}$ debido a que éstos son constantes para un mismo par de electrodos.

$$pa_H = \frac{E - (E^{\circ'} + E_j)}{0.05916} \quad 5.8$$

E_j es el potencial de unión líquida entre el puente salino y la disolución problema.

E_j y E^0 permanecen constantes para un mismo par de electrodos, entonces el pH operacional quedaría:

$$pH_d - pH_e = \frac{E_d - E_e}{0.05916} \quad 5.9$$

La aproximación utilizada es que el potencial de unión líquida es el mismo para el electrodo que para la disolución problema, así sus potenciales se cancelan. Para mantener esta simplificación debemos mantener composiciones parecidas evitando de esta forma errores considerables.

5.3 pH EN MEDIO SEMI-ACUOSO:

Debido a que los datos experimentales del presente estudio en medios semi-acuosos, fueron obtenidos mediante la utilización de un electrodo de vidrio, diseñado para sistemas acuosos, fue necesario corregir estos datos según se explica a continuación²².

Tomando en cuenta el punto anterior se comenzará gradualmente a observar los cambios matemáticos debido al sistema utilizado.

De la ecuación original hay dos parámetros que se verán modificados por el cambio en la constante dieléctrica, éstos son:

- El coeficiente de actividad A y el término a_0B , el cual a su vez, depende de la temperatura según la convención de Bates-Guggenheim de la forma siguiente:

$$(a_0B)_T = 1.5 \left[\frac{\varepsilon^w \rho^s}{\varepsilon^s \rho^w} \right]_T^{\frac{1}{2}} \quad 5.10$$

w y s	Indican agua y disolvente respectivamente.
ε	Constante dieléctrica.
ρ	Densidad.

- El potencial estándar del electrodo, debido a la mezcla de disolventes existente en la disolución.

Entonces, al tomar en cuenta estos factores, podemos definir la expresión para el pH pero para un sistema semi acuoso, por lo que se definirá como sigue:

$$pa_H^* = \frac{E - E^0}{0.05916} + \log m_{Cl} + \log_s \gamma_{Cl} \quad 5.11$$

donde:

$$a_H^* = m_{HS} \gamma_H \quad 5.12$$

Además el valor del E^0 del electrodo de plata-cloruro de plata esta referido a medio acuoso, la ecuación queda de la siguiente forma tomando en cuenta este detalle:

$$pH = \frac{E - E^0}{0.05916} + \log m_{Cl} + \log_s \gamma_{Cl} + \log_m \gamma_{Cl} \quad 5.13$$

Sin embargo, es posible interpretar datos de pH en medio no acuoso, aún sin el conocimiento del medio. Esto fue demostrado por Bates, Pavo y Robinson para el intervalo completo de mezclas agua-etanol.

$$pH - p(a_H \gamma_{Cl}) = \frac{\Delta E_J}{0.05916} + \log_s \gamma_{Cl} + \log_m \gamma_{Cl} \quad 5.14$$

Separando los términos desconocidos, calcularon la cantidad relacionada y obtuvieron:

$$\frac{\Delta E_J}{0.05916} - \log_m \gamma_{Cl} \equiv \delta \quad 5.15$$

Pero debemos estimar el coeficiente de actividad para los iones hidronio en cada medio, para encontrar una correlación deseable, quedando así³⁷:

$$pa_H = pa_H^* - \log_m \gamma_H \quad 5.16$$

Por lo que el pH operacional queda definido de la siguiente forma³⁷:

$$pa_H^* = pa_{Operacional} - \delta \quad 5.17$$

Los valores de δ han sido determinados y colocados en el apéndice 4⁴⁴.

6 DETERMINACIÓN DEL pK_a

La determinación experimental de constantes de acidez en medio semiacuoso (pK_a) se realiza por diferentes métodos analíticos, entre los ejemplos más comunes encontramos:

- ❖ Espectrofotométricos.
- ❖ Potenciométricos.
- ❖ Radioquímicos.

La espectrofotometría UV/Visible es de los métodos más empleados, debido a que es relativamente sencillo, económico, de uso general y arroja resultados confiables.

En el caso de sistemas sencillos, es decir los que involucran un solo equilibrio químico (por ejemplo ácidos monopróticos), el procesamiento de los datos puede ser suficientemente profundo aplicando los métodos clásicos tradicionales; pero en el caso de sistemas más complicados, es decir, los que involucran dos o más equilibrios químicos (por ejemplo ácidos dipróticos), el tratamiento de los datos requiere la aplicación de métodos gráficos más desarrollados o bien de métodos computacionales.

6.1 EJEMPLO DE MÉTODO CLÁSICO:

6.1.1 Número de especies:

6.1.1.1 Relaciones Molares:

Este método consiste en determinar valores de absorbancia a una longitud de onda para diferentes sistemas donde la fracción molar de todos los componentes, menos uno, se mantiene constante mientras que la de este último se hace variar. La

Capítulo 6 DETERMINACIÓN DEL pK_a

determinación de la estequiometría de la reacción de formación se estima por el cambio de pendiente en la función de absorbancia contra fracción mol y la constante de equilibrio se estima de la desviación de las absorbancias experimentales con respecto a las absorbancias del caso límite.

6.2 PROGRAMAS COMPUTACIONALES:

Las diferencias más significativas entre los métodos clásicos y los métodos computacionales estriban en la cantidad de datos que pueden procesarse y el tiempo que lleva el hacerlo, ya que para ambos tipos de métodos la experimentación es realmente la misma. Por lo tanto, el empleo de programas computacionales permite el estudio de sistemas más complicados en el menor tiempo, además de asegurarnos una mayor precisión en los cálculos³⁵.

6.2.1 Constante de acidez:

Existen varios programas utilizados para la determinación de constantes, como son:

PROGRAMA	DATOS	ALGORITMO
SQUAD	A	Gauss-Newton
DALSFEX	A, f.e.m.	Marquardt
SUSPEQUA	f.e.m.	Gauss-Newton
PKPOT	f.e.m.	Mínimos cuadrados

Tabla 6.1 Programas computacionales

SQUAD (Stability Quotients from Absorbance Data) es un programa desarrollado por Legget y McBryde²⁸, usado para la determinación de la

constante de estabilidad, está escrito en lenguaje FORTRAN, y fue diseñado para refinar las constantes de estabilidad a partir de un modelo químico propuesto, utilizando datos de absorbancia a diferentes longitudes de onda y composiciones químicas del sistema.

El refinamiento se realiza por medio de una minimización de la suma de los residuos de absorbancia cuadráticos, por medio de mínimos cuadrados no lineales. Para conocer los valores de las absorbancias, SQUAD resuelve la ecuación de Beer proponiendo valores de coeficientes de absorptividad molar por especie, pudiendo determinar así la concentración de cada una de las especies.

La convergencia se alcanza si la diferencia en la minimización de un ciclo iterativo al otro difiere con un máximo de 0.001, mediante los siguientes parámetros estadísticos:

- Desviaciones estándar por espectro, por coeficientes de absorptividad molar y de las constantes.
- Parámetros de correlación (matriz).

6.2.2 Determinación del número de especies:

TRIANG es un programa escrito en lenguaje FORTRAN²³, se emplea para determinar el número de especies capaces de absorber radiación electromagnética en un sistema. Requiere datos de absorbancia a diversas longitudes de onda en diversas disoluciones proponiéndosele un error en las lecturas de transmitancia.

La forma de establecer si una especie química absorbe radiación electromagnética, involucra una comparación entre valores de absorbancia y los

Capítulo 6 DETERMINACIÓN DEL psKa

errores asociados a ellas, suponiendo el cumplimiento de la ley de Beer y la ley de aditividades.

El programa calcula los elementos de matriz de error, considerando el valor de ΔT , la ecuación de error en la absorbancia y la teoría de propagación del error²⁹.

El error en las lecturas de transmitancia (ΔT) es igual a:

$$\Delta T = (\text{error}_{\text{volumétrico}}^2 + \text{error}_{\text{instrumental}}^2)^{1/2} \quad 6.1$$

$\text{error}_{\text{volumétrico}}$	Asociado fundamentalmente al material utilizado.
$\text{error}_{\text{instrumental}}$	Error en las lecturas producido por el espectrofotómetro usado.

Para datos espectrofotométricos obtenidos experimentalmente el valor de ΔT debe encontrarse en el intervalo de $0.003 \leq \Delta T \leq 0.010$.

7 YASUDA - SHEDLOVISKY

El conocimiento de los valores de las constantes de disociación de diversos compuestos orgánicos de un grupo funcional en diversos medios, es de suma importancia para entender las propiedades fármaco-cinéticas y fármaco-dinámicas de una sustancia. No obstante, su determinación experimental no es siempre posible en medios polares como el agua, debido a su limitada solubilidad en estos medios. Por lo tanto, es necesario evaluar las constantes de acidez en agua, a partir de los valores de constantes de acidez en medios semi-acuosos, aplicando un método de extrapolación como el de Yasuda-Shedlovisky.

7.1 EXTRAPOLACIÓN DE YASUDA SHEDLOVISKY:

Basados en el modelo electrostático de Born y en la teoría de disociación de Bjerrum, Yasuda y Shedlovisky derivaron independientemente una correlación en donde una gráfica de $pK_a + \log [H_2O]$ vs. $A/\epsilon + B$ produce una línea recta en donde $[H_2O]$ representa la concentración de agua y ϵ es el valor de la constante dieléctrica de la mezcla. Los términos A y B simbolizan la pendiente y la ordenada al origen respectivamente.

Se ha encontrado que cuando se utilizan mezclas agua-disolvente con valores de ϵ mayores a 50, la extrapolación para agua pura es lineal, y produce valores de pK_a relativamente correctos.

8 PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis y purificación del azo-compuesto no es parte de este trabajo experimental, pero puede referirse al apéndice 1^{A1}.

8.1 OBTENCIÓN DE ESPECTROS

8.1.1 Equipos:

1. Espectrofotómetro UV/Vis Perkin-Elmer. Lamda 18.
2. pH-metro Mettler Toledo (Mp-230).
3. Balanza analítica Mettler Toledo (AB204).
4. Electrodo combinado para pH (INLAB 420).
5. Baño termostataado (Polyscience).

8.1.2 Reactivos:

1. Alcohol etílico absoluto.
2. Ácido clorhídrico concentrado destilado isotérmicamente.
3. Hidróxido de sodio 98.5%.
4. Cloruro de sodio.
5. Agua destilada y desionizada.
6. 2-(p-metil-fenilazo)-4-fenilfenol.

8.1.3 Preparación de disoluciones:

La disolución inicial de colorante se prepara con una concentración de $2.2517 \times 10^{-4} \text{M}$, 50 ml en un matraz aforado. Los espectros se trazaron en un intervalo de longitud de onda de 240 a 610 nm, en mezclas agua:etanol en diferentes porcentajes en volumen y en función del pH.

Se preparan dos disoluciones, una ácida y una básica. En la experimentación se parte de la disolución básica (NaOH 0.01M valorada, NaCl 0.04M y el colorante) y se valora con volúmenes variables de la disolución ácida (HCl 0.04M, NaCl 0.05M y el colorante).

El agua y el etanol se agregaron respecto al porcentaje requerido para cada sistema y manteniendo el volumen total constante en 25 ml. Se mantuvo una atmósfera libre de oxígeno con nitrógeno. La temperatura se mantuvo a 25°C con ayuda del baño de termostato.

Posterior a cada volumen agregado de la disolución ácida, se toma una muestra y se coloca en el espectrofotómetro para obtener su curva, y así obtener la serie de datos necesaria de cada sistema.

8.2 EXPERIMENTO DE DIMERIZACIÓN:

Se investigaron las propiedades espectrales del FMF como una función de la concentración a una temperatura de 25°C .

Los espectros de absorción del FMF en el UV-Vis fueron obtenidos en una mezcla de agua-etanol al 50% en volumen y pH=5, para cuatro diferentes concentraciones del colorante, manteniendo el valor de fuerza iónica prácticamente constante ^{A5}.

9 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

9.1 CARACTERÍSTICAS ESPECTRALES DE LAS FORMAS ÁCIDAS Y BÁSICAS:

La figura 9.1 muestra los espectros representativos del **2-(4-metilfenilazo)-4-fenilfenol** en la forma ácida, HL y básica L⁻. El aspecto es muy similar para el resto de las mezclas. La forma ácida del **FMF** presenta tres máximos de absorción y la básica presenta dos.

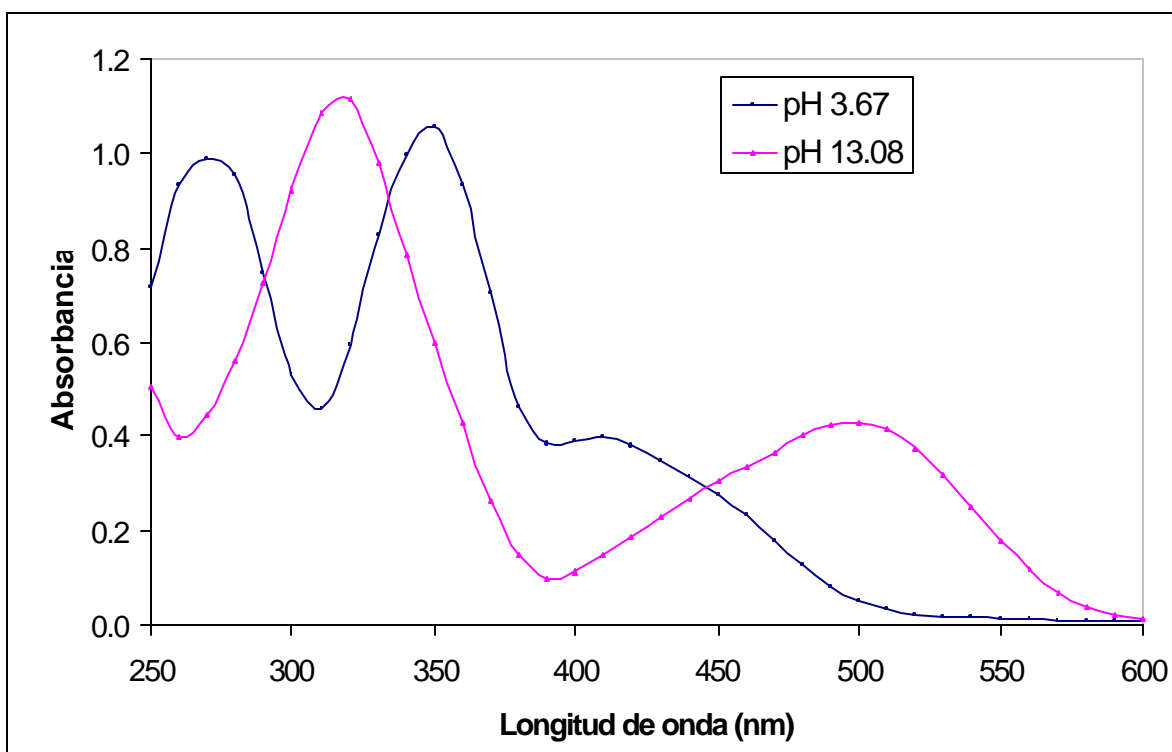


Fig.9.1 Espectros de las formas ácida y básica del FMF del sistema agua : etanol 60:40 en volumen $C_0=2.2517 \times 10^{-4} M$ $T=25^\circ C$. $l=0.05 M$.

Como podemos observar los espectros de las formas ácida y básica se cruzan en diferentes puntos, lo que dará lugar a la aparición de más de un punto isobéptico para un solo equilibrio ácido-base.

En las siguientes gráficas se muestran los espectros de absorción a diferentes valores de pH para los diferentes sistemas agua-etanol utilizados en el intervalo de 240 a 610 nm.

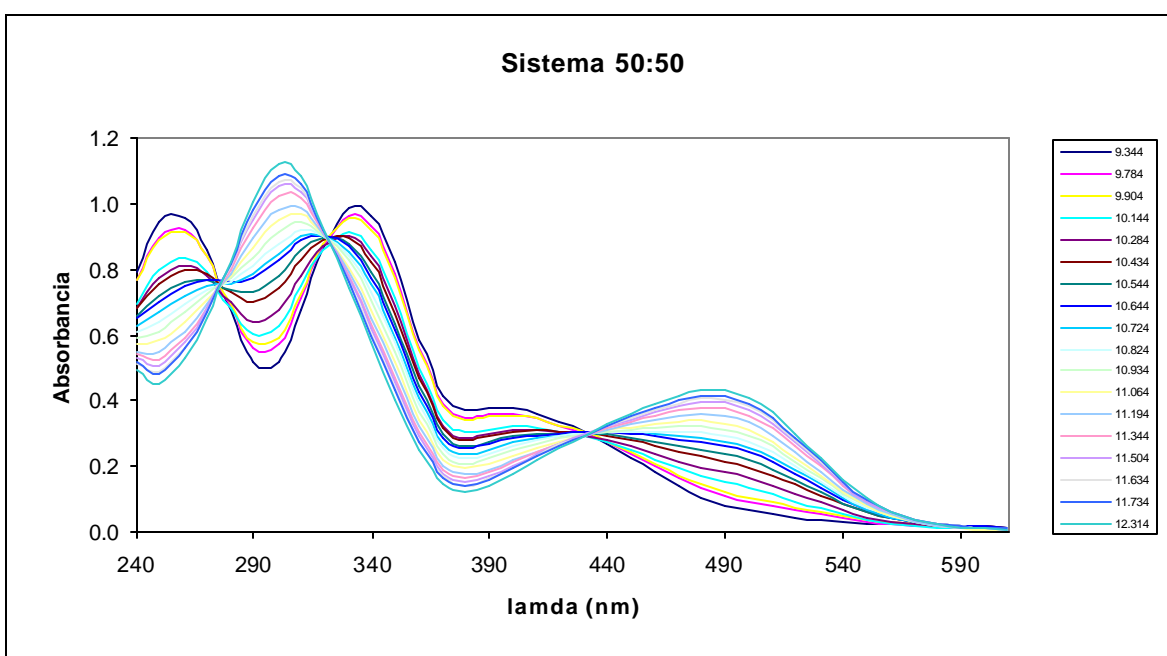


Fig.9.2 Espectros de absorción del FMF en función del pH* del sistema agua : etanol 50:50 en volumen $C_0=2.2517 \times 10^{-4} \text{M}$ $T=25^\circ \text{C}$. $I=0.05 \text{M}$.

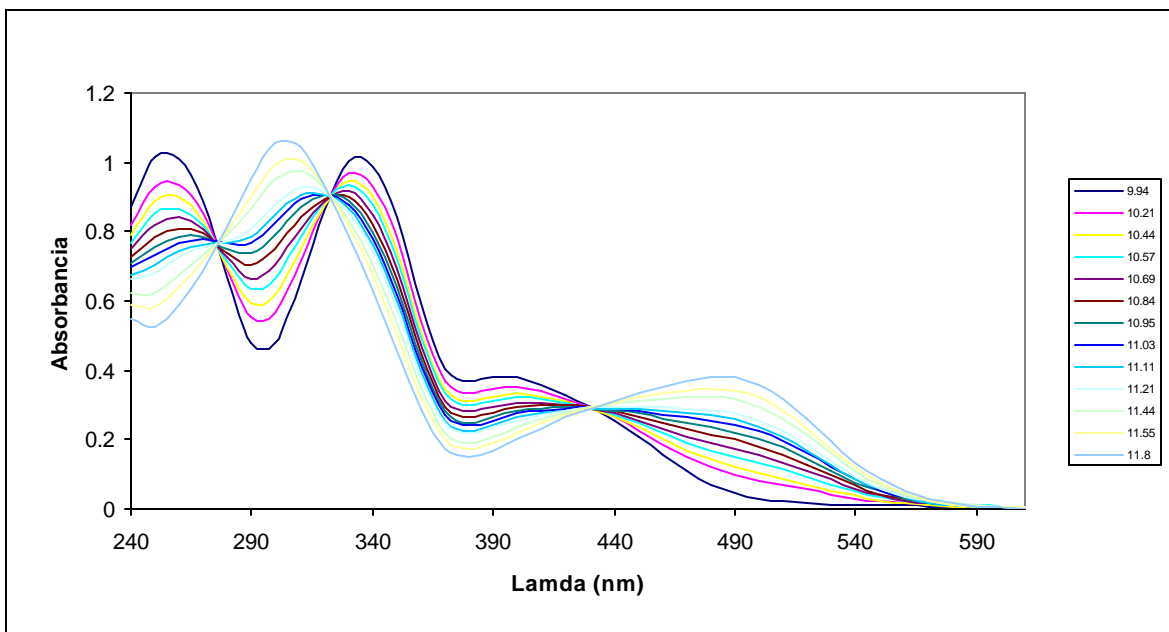


Fig.9.3 Espectros de absorción del FMF en función del pH* del sistema agua : etanol 45:55 en volumen $C_0=2.2517 \times 10^{-4} M$ $T=25^\circ C$. $I=0.05M$.

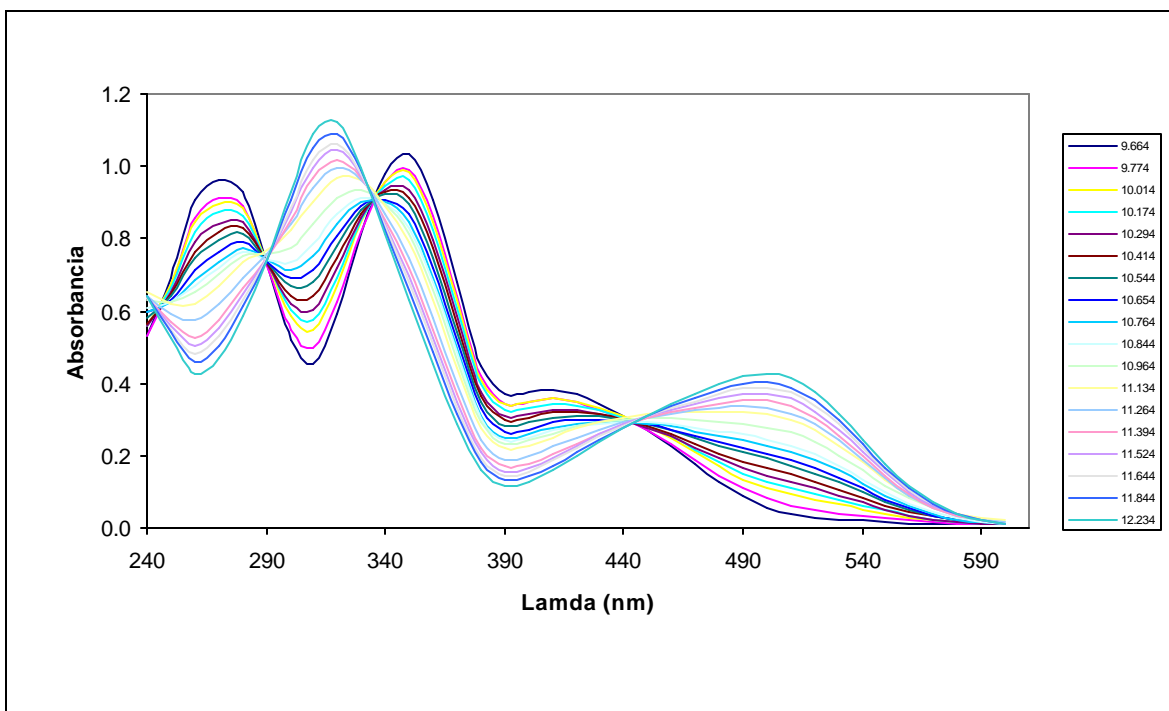


Fig.9.4 Espectros de absorción del FMF en función del pH* del sistema agua : etanol 40:60 en volumen $C_0=2.2517 \times 10^{-4} M$ $T=25^\circ C$. $I=0.05M$.

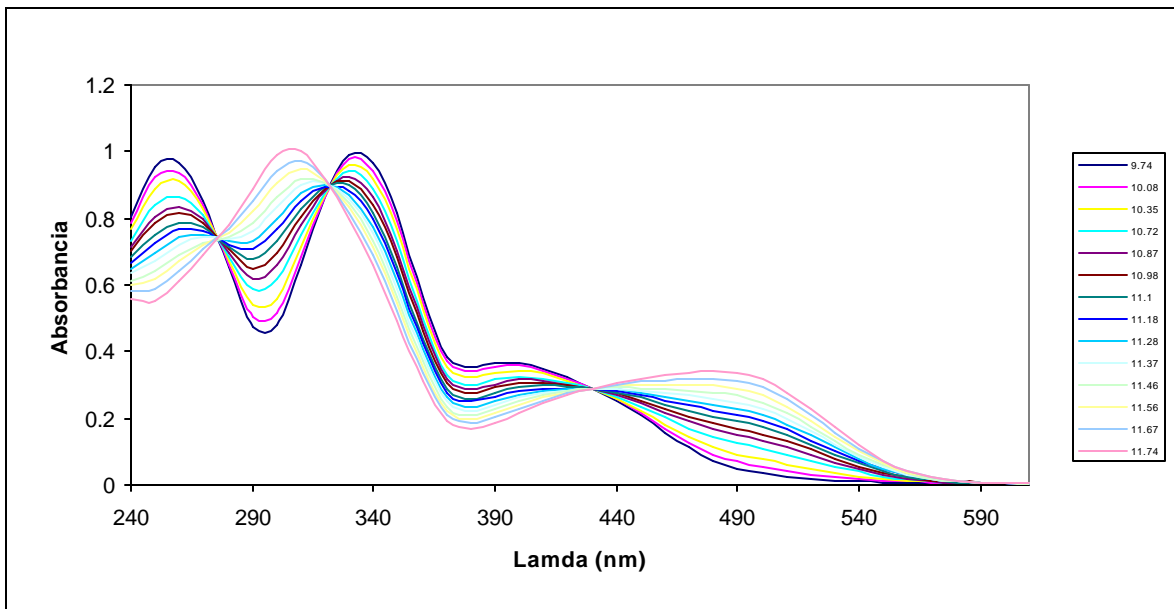


Fig.9.5 Espectros de absorción del FMF en función del pH* del sistema agua : etanol 35:65 en volumen $C_0=2.2517 \times 10^{-4} M$ $T=25^\circ C$. $I=0.05M$.

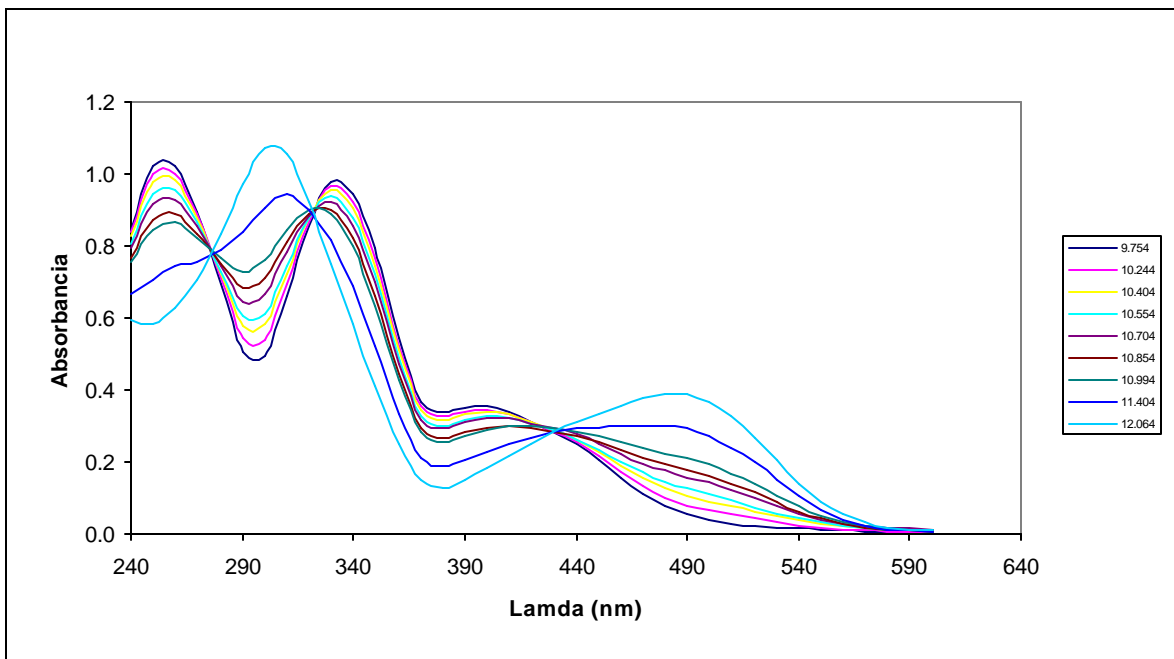


Fig.9.6 Espectros de absorción del FMF en función del pH* del sistema agua : etanol 30:70 en volumen $C_0=2.2517 \times 10^{-4} M$ $T=25^\circ C$. $I=0.05M$.

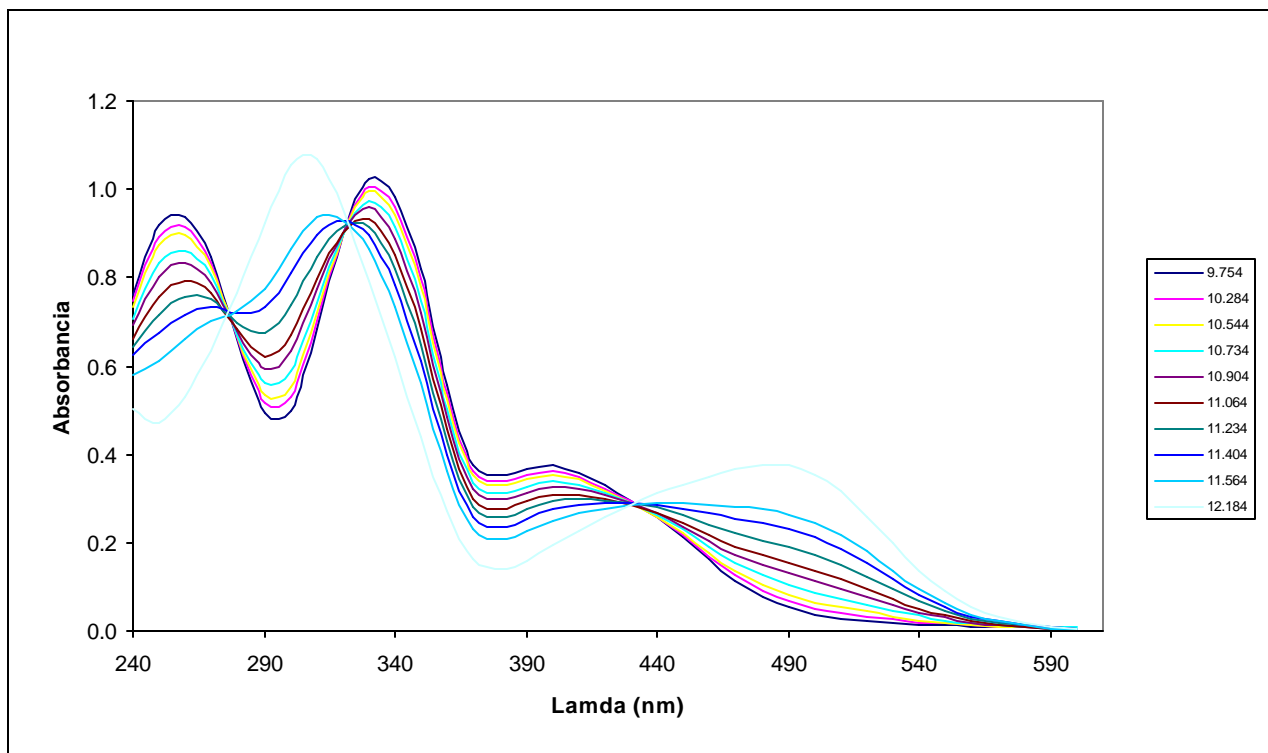


Fig.9.7 Espectros de absorción del FMF en función del pH* del sistema agua : etanol 20:80 en volumen $C_0=2.2517 \times 10^{-4} M$ $T=25^\circ C$. $I=0.05 M$.

En las gráficas se muestran, consistentemente, tres puntos isobésticos dentro de este intervalo de longitud de onda los cuales nos confirman la existencia de un equilibrio de tipo $HL/L^-/H^+$.

Tabla 9.1 Longitud de onda de los máximos de absorción de cada sistema para especies HL y L^- .

% (v) etanol.	Intervalo de trabajo para el pH.	λ_1 nm	λ_2 nm	λ_3 nm
50	9.3-12.3	275	322	431
55	9.9-11.8	275	322	430
60	9.7-12.2	274	323	429
65	9.7-11.7	275	321	429
70	9.8-12.1	276	321	431
80	9.8-12.2	277	322	434

Tabla 9.2 Longitud de onda de puntos isobéuticos.

% (V) ETANOL	ESPECIE ABSORBENTE	$\lambda_{M\acute{a}x,1}$ nm	$\lambda_{M\acute{a}x,2}$ nm	$\lambda_{M\acute{a}x,3}$ nm
50	L ⁻	300	488	399
	HL	257	334	
55	L ⁻	304	485	396
	HL	254	332	
60	L ⁻	303	487	399
	HL	254	333	
65	L ⁻	308	484	399
	HL	255	333	
70	L ⁻	303	486	398
	HL	254	333	
80	L ⁻	307	485	398
	HL	257	332	

Como se observa en la tabla 9.2, los máximos presentan un efecto de desplazamiento hipsocrómico (hacia un mayor nivel de energía) al incrementarse la polaridad del medio. Este comportamiento se conoce como solvatocromismo negativo y ocurre en moléculas con electrones π , cuando en una transición π - π^* , el estado basal tiene un momento di-polar mayor que el estado excitado, ya que la distribución de carga en ambos estados es significativamente diferente²⁴.

9.2 TRIANG:

Los espectros resultantes se alimentaron al programa computacional TRIANG para determinar el número de especies obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 9.3 DT y número de especies obtenidas por TRIANG.

% (v) etanol	Intervalo de error ΔT	Especies absorbentes
50	0.001 - 0.01	2
55	0.001 - 0.01	2
60	0.001 - 0.01	2
70	0.001 - 0.01	2
80	0.001 - 0.01	2

El número de especies fue determinado en función al error experimental $\Delta T = 0.006$ en transmitancia. La magnitud de este error es estimada en base a la técnica analítica y la manipulación operacional. El intervalo de longitud de onda al cual se trabajo fue de 240 - 610 nm.

El número de especies calculado por el programa TRIANG es congruente con la naturaleza de las especies existentes en los sistemas, es decir, HL y L⁻:

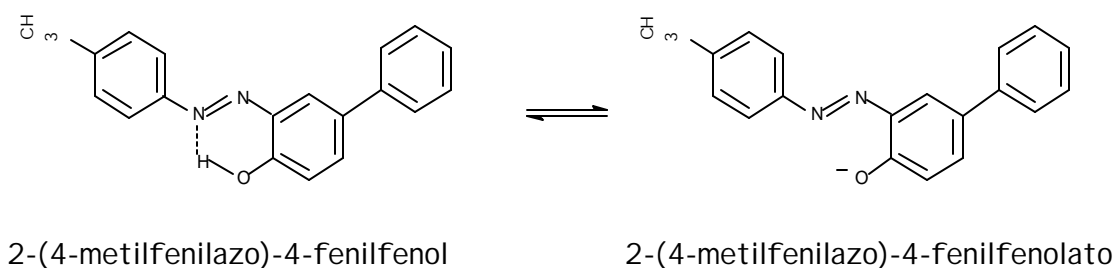


Fig. 9.8 Equilibrio del azo-compuesto.

9.3 SQUAD:

Mediante el uso del programa computacional SQUAD se determinaron los valores de pK_a partiendo de los espectros de absorción obtenidos en función del pH^* en las mezclas de agua-etanol.

Los valores de pH deben ser corregidos ya que se utilizó un electrodo de vidrio, el cual se utiliza en sistemas acuosos:

$$pH^* = pH_{OPERACIONAL} - d$$

Estos valores de d están reportados por Bates²⁰ a diferentes proporciones de las utilizadas en este estudio, por medio de una interpolación se calcularán los correspondientes a nuestros sistemas.

Tabla 9.4 Resultados de SQUAD.

% agua -% etanol	p_sK_a	s	U*
50-50	10.62	5.40×10^{-3}	4.8×10^{-3}
45-55	10.72	7.15×10^{-3}	8.7×10^{-3}
40-60	10.83	7.85×10^{-3}	7.0×10^{-3}
35-65	10.97	3.79×10^{-3}	5.4×10^{-3}
30-70	11.13	4.11×10^{-3}	3.6×10^{-3}
20-80	11.44	5.14×10^{-3}	4.3×10^{-3}

Los valores de la desviación estándar (s) y de la suma de cuadrados (U*) obtenidos, indican que SQUAD logra una convergencia de buena calidad.

El efecto del disolvente sobre el equilibrio de disociación se debe en gran medida a la naturaleza de los fenómenos existentes entre ambas especies, la ácida y

Capítulo 9 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

la básica del colorante, etanol y agua. El incremento en la constante dieléctrica se debe al aumento de contenido de agua en el sistema, esto desfavorece al equilibrio de disociación del compuesto azoico. Además el agua es un mejor receptor que el etanol para el protón ácido, lo que disminuye los valores de p_sK_a debido al favorecimiento de la disociación. Este efecto ya había sido observado en compuestos similares^{35y37}.

9.4 DIAGRAMA DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES (DDE):

Como los valores de pK_a han sido estimados, es posible realizar los DDE en los diferentes sistemas.

El equilibrio a considerar es el siguiente:



Cuya constante de disociación es la siguiente:

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

Aquí A^- representa a la forma básica del FMF, mientras que HA representa al FMF sin disociar. Ya expresado lo anterior es posible realizar los Diagramas de Distribución de Especies.

Estos diagramas fueron construidos considerando que la concentración del FMF en el sistema es de 2.2517×10^{-4} M, que es la suma de la concentración de las dos formas en las cuales el FMF puede estar presente, es decir:

$$C_0 = C_{HA} + C_{A^-} \tag{9.1}$$

Por definición la fracción de una especie se define como:

$$X_i = \frac{C_i}{C_0}, \tag{9.2}$$

donde X_i es la fracción de la especie i , C_i es su concentración y C_0 es la concentración total del sistema.

Por lo cual, la fracción de la especie ácida del FMF es:

$$X_{HA} = \frac{C_{HA}}{C_0} \tag{9.3}$$

Para expresar la ecuación en términos de pH y p_sKa , es necesario realizar por una parte el despeje de C_A . La ecuación resultante se escribe en términos de pH y p_sKa , finalmente se obtiene:

$$X_{HA} = \frac{C_{HA}}{C_{HA} + 10^{(pH-psKa)}C_{HA}} \quad 9.4$$

Simplificando la ecuación anterior:

$$X_{HA} = \frac{1}{1 + 10^{(pH-psKa)}} \quad 9.5$$

Al conocer la fracción de HA es posible conocer la fracción de la especie A^- , ya que por definición:

$$X_{HA} + X_{A^-} = 1 \quad 9.6$$

Una vez que se definió lo anterior, es posible calcular las fracciones de las especies ácida y básica del FMF, los resultados se muestran en la siguiente gráfica.

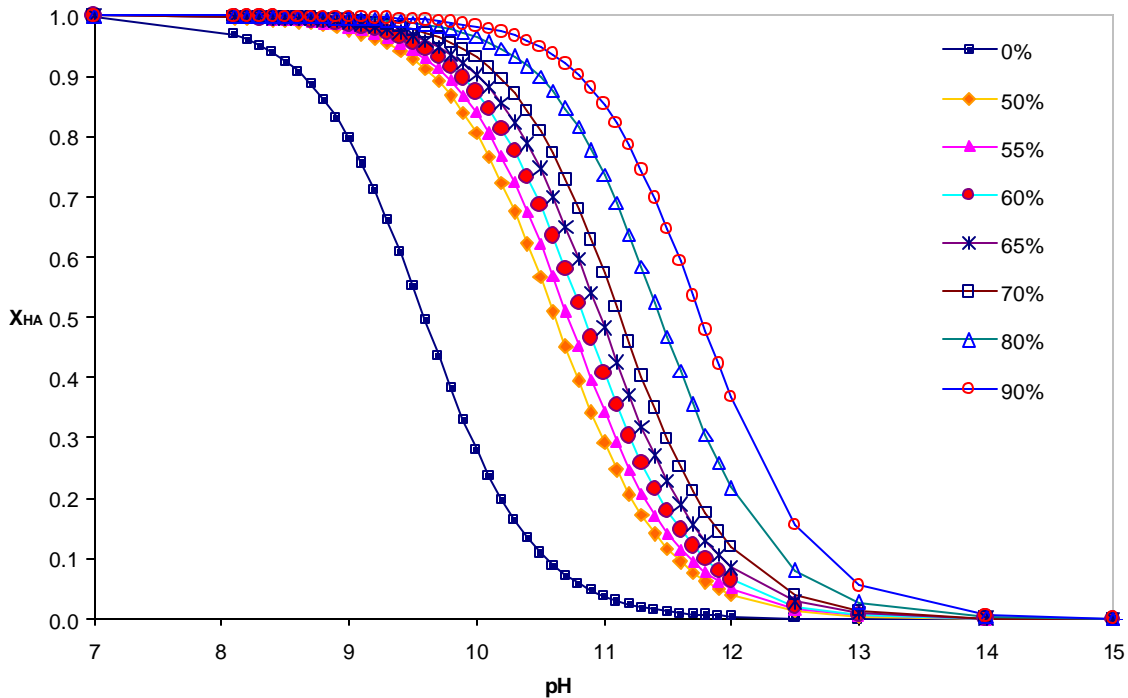


Fig.9.9 Fracción ácida del FMF calculadas para los diferentes sistemas. Los sistemas de 0% y 90% se colocan como referencias.

9.5 SIMULACIÓN DE ESPECTROS EXPERIMENTALES DEL FMF:

Como se sabe el sistema obedece la ley de Beer, que expresada para un sistema de dos componentes queda de la siguiente manera:

$$A_S^? = A_{HA}^? + A_{A^-}^? \quad 9.7$$

En la ecuación anterior $A_S^?$ es la absorción total del sistema a una longitud de onda, λ , $A_{HA}^?$ y $A_{A^-}^?$ son las contribuciones de las especies ácida y básica respectivamente, a la absorción total del sistema.

De la definición de la ley de aditividad de Beer se obtiene la siguiente ecuación:

$$(A_S^? = e_{HA}^? X_{HA} C_0 + e_{A^-}^? X_{A^-} C_0)_{pH} \quad 9.8$$

En donde el subíndice indica que es a un valor de pH constante. La ecuación anterior permite obtener los espectros de las especies individuales y/o de mezclas. En la gráfica se trazan los espectros simulados y experimentales para diferentes valores de pH*, en el sistema 50-50, con la finalidad de comparar los espectros obtenidos experimentalmente contra los calculados.

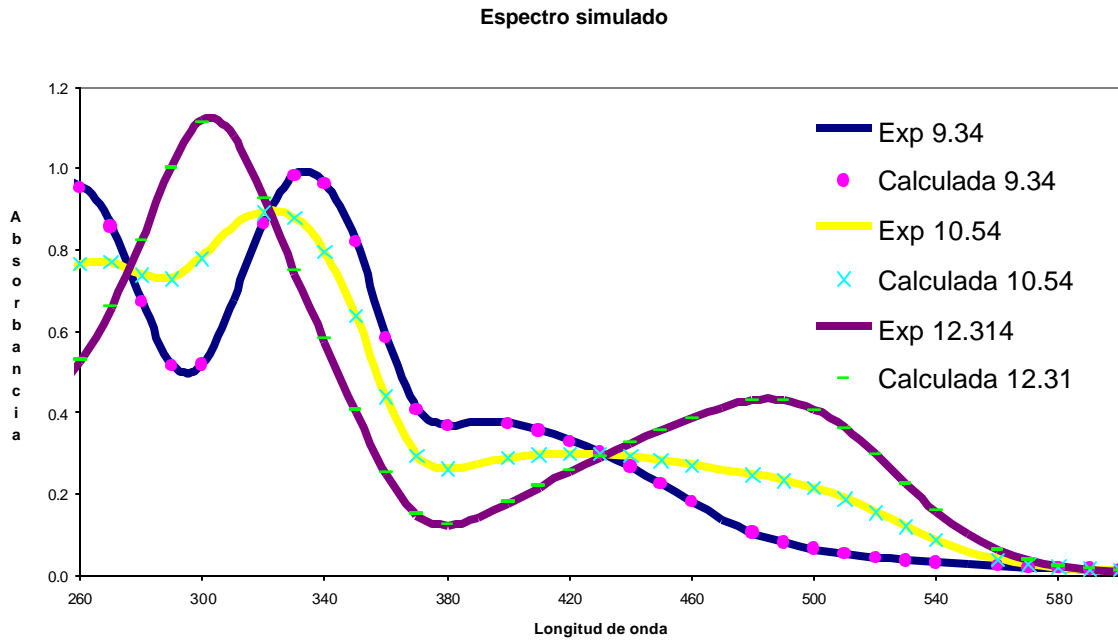


Fig.9.10 Espectros de absorción simulados y experimentales del FMF para el sistema 50% en volumen de Etanol.

De la figura anterior se puede ver que los espectros simulados y experimentales son muy similares, lo cual indica que SQUAD refina de manera adecuada los datos experimentales. El mismo comportamiento se observa en los demás sistemas por lo que se omiten.

9.6 YASUDA-SHEDLOVSKY:

Debido a la imposibilidad de disolver este colorante en agua, se aplicó un método de extrapolación para determinar un valor de su constante de disociación acuoso a partir de los valores de las constantes de acidez de las diferentes mezclas agua-etanol.

Para obtener el valor de pK_a en agua, se grafica la siguiente función:

$$psK_a + \log[H_2O] = A + B (1/\epsilon) 100 \quad 9.9$$

De la regresión se obtienen los valores de A y B correspondientes a la pendiente y la ordenada al origen respectivamente. La tabla 9.5 contiene los valores empleados para obtener el gráfico de dicha función ^{A2}.

Tabla 9.5 Valores para obtener el pK_a

%(v)etanol	psK_a	$psK_a + \log[H_2O]$	$(1/\epsilon) 100$
50	10.6171	12.0595	1.8865
55	10.7186	12.0904	1.9930
60	10.8333	12.1788	2.1151
65	10.9700	12.2575	2.2568
70	11.1288	12.3494	2.4231

La figura 9.11 nos muestra que se da el comportamiento lineal requerido para la utilización de este método, en el intervalo de 50% al 70%. Después de éste, existen diversos efectos del disolvente (etanol) los cuales afectan la linealidad.

Para la estimación del valor de pK_a en agua se hace una regresión de la siguiente función:

$$pK_a + \log[H_2O] = A + B (1/\epsilon) 100 \quad 9.10$$

Los valores de la constante dieléctrica (ϵ) se encuentran en el apéndice 3. Se hace la regresión, los valores de A y B que corresponden a la pendiente y la ordenada al origen.

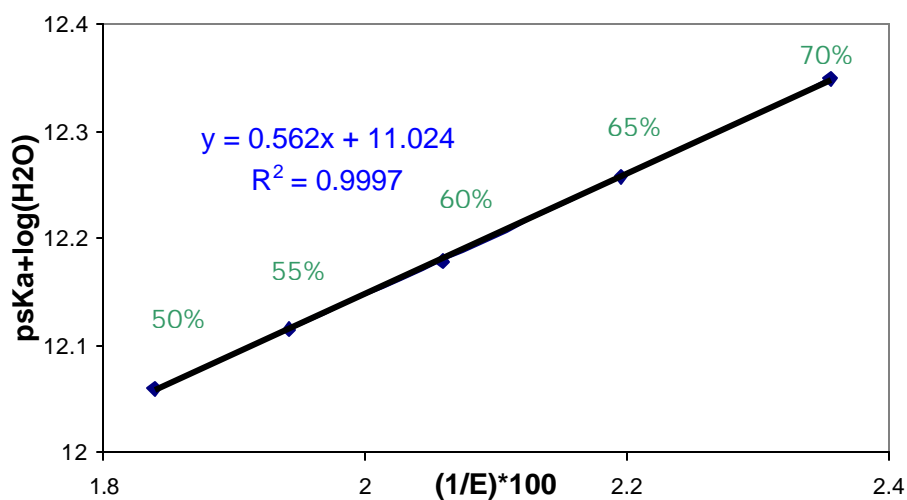


Fig.9.11 Extrapolación de Yasuda Shedlovsky

Después de sustituir los valores para el agua pura podemos determinar que el $pK_a = 9.98 \pm 0.06$ con un intervalo de confianza del 95%.

9.7 REGRESIÓN MULTIPARAMÉTRICA:

La evaluación la constante de acidez en medio acuoso también se llevó a cabo mediante una regresión multi-paramétrica que involucró, el término de Kirkwood y el parámetro empírico de polaridad E_T^N , según la siguiente ecuación:

$$pK_A = a + b \left(\frac{e_M - 1}{2e_M + 1} \right) * 100 + cE_T^N \quad 9.11$$

El término E_T^N es el factor en el que se involucra la acidez de Lewis y la capacidad de deformación de la nube bajo influencias de cargas o dipolos cercanos.

El término $\left(\frac{e_M - 1}{2e_M + 1} \right)$ toma en cuenta las interacciones electrostáticas, las cuales son el resultado de la constante dieléctrica del medio; el término "a" es la cantidad estadística que corresponde al valor de la constante de acidez en fase gaseosa, y "b y c" nos indican la sensibilidad de cada propiedad a las influencias por las interacciones soluto-disolvente.

Los valores utilizados en la regresión multi-parámétrica se encuentran en la siguiente tabla:

Tabla 9.6 Datos para regresión multi-paramétrica.

% (v) etanol	pK _a	$\left(\frac{\epsilon_M - 1}{2\epsilon_M + 1} \right)$	E _T ^N
50	10.6171	48.5983	0.7604
55	10.7186	48.5200	0.7422
60	10.8333	48.4325	0.7377
65	10.9700	48.3263	0.7301
70	11.1288	48.2045	0.7229

Se hace una regresión múltiple empleando los valores de p_sK_A obtenidos para

todos los porcentajes de etanol. . Y al sustituir los valores de $\left(\frac{e_M - 1}{2e_M + 1} \right)$ y E_T^N

obtenemos:

$$pK_A = 76.0053 + (-1.34536) \left(\frac{e_M - 1}{2e_M + 1} \right) * 100 + (-0.03236) E_T^N \quad 9.12$$

$$pK_a = 9.985$$

Este valor fue obtenido de una regresión con R² = 0.996, una σ = 0.03236 y n = 6. b y c nos indican que tanto interacciones específicas como no específicas inciden sobre el valor del pK_a.

9.8 RATIFICACIÓN DE RESULTADOS:

Por último se comparan ambos resultados y al ser similares se verifica su validez.

Tabla 9.7 Comparación de los pKa's obtenidos por Yasuda-Shedlovisky y regresión multiparamétrica.

Yasuda-Shedlovisky	Regresión multiparamétrica
9.98 ± 0.06	9.985

Como podemos observar los valores de la constante de acidez en medio acuoso, determinados por los métodos de Yasuda-Shedlovisky y regresión multiparamétrica coinciden.

10 CONCLUSIONES

1. Se establecieron las condiciones experimentales óptimas, tales como la fuerza iónica, concentración de reactivos, temperatura, atmósfera de nitrógeno, intervalo de composición de las mezclas, etc; para la determinación de las constantes de acidez en las mezclas agua:etanol.
2. Se pusieron en evidencia los equilibrios ácido - base en las mezclas agua etanol mediante la presencia de puntos isobésticos.
3. Mediante el programa TRI ANG fueron determinadas las especies absorbentes que resultaron ser de 2 para todas las mezclas y por medio de el programa SQUAD se determinaron las constantes de acidez para las diversas mezclas agua:etanol. Dichos datos se confirmaron mediante la construcción de los espectros simulados, los cuales comparan los datos experimentales y los calculados, para el 2-fenilazo-4-metilfenilfenol.
4. El valor de pK_a para el FMF en medio acuoso, fue obtenido por el método de extrapolación Yasuda-Shedlovisky dando como resultado 9.98 ± 0.06 , y por regresión multiparamétrica 9.985, la cual manifiesta que las interacciones específicas y no específicas soluto disolvente se encuentran involucradas.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

1. Morales, Pérez. A., "DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE TIERRAS RARAS CON ARSENAZO III COMO AGENTE CROMOGÉNICO" Tesis de licenciatura. FES-Cuautitlan. UNAM, México, 1990.
2. Wade, L. G., QUÍMICA ORGÁNICA, 2ª ed., Prentice-Hall, Méx., DF., 1993.
3. Yin, Y., X. Tang, *Dyes and Pigments.*, 44, 181 (2000).
4. Coe, L. D., T. J. Cardwell, R. W. Cattrall, *Anal. Chim. Acta.*, 360, 153 (1998).
5. Reichardt, C., SOLVENTS AND SOLVENT EFFECTS IN ORGANIC CHEMISTRY, 2a ed., VCH, N.Y., 1998.
6. Haghbeen, K., E. W. Tan, *J. Org. Chem.*, 63, 4503 (1998).
7. Fragoso, Tron, L. O., "DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE La³⁺ CON SULFONAZO III COMO AGENTE CROMOGÉNICO EN MEDIO ETANOL-AGUA" Tesis de licenciatura. FES-Cuautitlan. UNAM, México, 1992.
8. Chapman, D. D., R. Goswami, C. A. Kovacs, *European Patent Application EP 0649884*, 1995.
9. Moya, Hernández. M del R. "ESTUDIO ESPECTROFOTOMÉTRICO DEL SISTEMA LANTANO-4-(2-PIRIDILAZO) RESORCINOL EN MEDIO ACUOSO" Tesis de licenciatura. FES-Cuautitlan. UNAM, México, 1994.

REFERENCIAS

10. Rived, F., M. Rosés, E. Bosch, *Anal. Chim. Acta.*, 374,309 (1998).
11. Kirk., ENCICLOPEDIA DE TECNOLOGÍA QUÍMICA, 3^a ed., vol 5, Wiley-Interscience, N.Y., 1979.
12. Solomons, T. W. G., QUÍMICA ORGÁNICA, 2^a ed., Limusa-Wiley, México, D.F., 1995.
13. Marcus, Y., Y. Migron, *J. Phys. Chem.*, 95,400 (1991).
14. Barbosa, J., G. Fonrodona, I. Marquéz, V. Sans-Nebot, I. Toro, *Anal. Chim. Acta.*, 351, 397 (1997).
15. Fritz, J. S., G. H. Schenk, QUÍMICA ANALÍTICA CUANTITATIVA, 2a reimpresión., Limusa, México, D.F., 1993.
16. Alberghina, G., R. Bianchini, M. Fichera, S. Fisichella, *Dyes And Pigments.*, 46, 129 (2000).
17. Hartley, F. R., C. Burgess, R. Alcock., SOLUTION EQUILIBRIA, John Wiley and sons, N.Y., 1980.
18. Barbosa, J., D. Barrón, R. Bergés, S. Buti, V. Sans-Nebot, *Int. J. Pharm.*, 160, 173 (1998).
19. Dakiky, M., I. Nemcova, *Dyes and Pigments.*, 40, 141 (1999).
20. Bates, R. G. ; Paabo, M.; Robinson, R. *J. Phys. Chem.*, 1963, 67, 1833.

REFERENCIAS

21. Barbosa, J., V. Sanz, *Anal. Chem. Acta.*, 335, 291 (1996).
22. Harris, D. C., ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO, Iberoamérica, México, D.F., 1999.
23. Morales, Pérez, A., "ESTUDIO DE SISTEMAS QUÍMICOS MULTIREACCIONANTES EN SOLUCIONES ACUOSAS POR MÉTODOS ESPECTROFOTOMÉRICOS CON EL PROGRAMA SQUAD Y OTROS PROGRAMAS COMPUTACIONALES" Tesis de maestría en Fisicoquímica, FES-Cuautitlan, UNAM, México, 1993.
24. Sommer. L. ANALYTICAL ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY. Elsevier, Hungary. 1989.
25. Hosten, E., E. Rohwer, *Anal. Chim. Acta.*, 355, 95 (1997).
26. Czajkowski, W., R. Stolarski, M. Szymczyk, G. Wrzesczcz, *Dyes and Pigments.*, 47, 143 (2000).
27. Noyola, Rivera, A., "DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE LAS CONSTANTES DE ACIDEZ DE UN AZOCOMPUESTO NUEVO, 2-FENILAZO-4-FENILFENOL, EN MEZCLAS AGUA-ETANOL MEDIANTE MÉTODOS COMPUTACIONALES" Tesis de licenciatura., FES-Cuautitlan, UNAM, México, 2002.
28. Legget, D. J., W. A. E. McBryde, *Anal. Chem.*, 47, 1065 (1975).

REFERENCIAS

29. Altamirano, Lugo, V., Ruiz, Flores, 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-Cuautitlan, UNAM, México, 1996.
30. Yasuda, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 32, 429 (1959).
31. Shedlovisky, T., B. Pesce (Ed), *Electrolytes*, Pergamon, N.Y., 1962.
32. Juan, A., G. Forondona, E. Casassas., *Trends in Analytical Chemistry.*, 16, 52 (1997).
33. Streiwieser, A., Heathcock. C. H., "QUÍMICA ORGÁNICA" 3^a ed., Nueva Editorial Interamericana, México, 1983.
34. Pine, S., "QUÍMICA ORGÁNICA" 4^a ed., McGraw-Hill, México, 1984.
35. Güizado, Rodríguez, Marisol., "ESTUDIO ESPECTROFOTOMÉTRICO DEL EQUILIBRIO TOUTOMÉRICO DE AZOCOMPUESTOS EN DIVERSOS DI SOLVENTES POR MÉTODOS COMPUTACIONALES" Tesis de licenciatura, FES-Cuautitlan, UNAM, México, 1996.
36. Christian, Gary., "Analytical Chemistry" John Wiley & sons inc., 1994.
37. Yin, Y., X. Tang, *Dyes and Pigments*, 44, 173-177 (1999).

REFERENCIAS

38. Maya, Rueda, Violeta., "DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE LA CONSTANTE DE ACIDEZ DEL AZOCODERIVADO: 2-(4-METOXIFENILAZO)-4-FENILFENOL, EN MEDIOS AGUA-ETANOL POR MÉTODOS COMPUTACIONALES" Tesis de licenciatura., FES-Cuautitlan, UNAM, México, 2004.
39. Rendón, Rivera, Adriana., Sánchez, Mendoza Olga., "DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE LA CONSTANTE DE ACIDEZ DEL AZOCODERIVADO: 2-(4-METOXIFENILAZO)-4-FENILFENOL, EN MEDIOS AGUA-ETANOL POR MÉTODOS COMPUTACIONALES" Tesis de licenciatura., FES-Cuautitlan, UNAM, México, 2004.
40. Zollinger H, *Color Chemistry: Synthesis, Properties & Applications of Organic Dyes and Pigments*, VCH, Weinheim. 1991.
41. Zhang, Y.; Lu, Z. H. *Mater. Chem. Phys.* 2000, 63, 188-195.

APÉNDICES.

A1 SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN DEL FMF

OBTENCIÓN:

Disoluciones de reactivos:

Disolución de nitrito de sodio:

Un equivalente de NaNO_2 (99% de pureza) se disuelve en 5 ml de agua destilada con hielo y se agregan, poco a poco, 1.5 ml de HCl concentrado, obteniendo una solución azul claro evitando la formación de humos cafés.

Disolución de anilina:

Un equivalente de anilina se coloca en 5 ml de agua destilada y se agregan 6 ml de HCl concentrado, agitando hasta obtener una solución homogénea.

Solución de p-metilfenol:

Un equivalente de p-metilfenol se coloca en 5ml de agua destilada, se adicionan poco a poco 17 ml de NaOH al 10% y se agita hasta conseguir una suspensión homogénea.

FORMACIÓN DE LA SAL DE DIAZONIO:

La disolución de la anilina se agrega lentamente al NaNO_2 , manteniendo una temperatura entre 3 y 4°C con la ayuda del baño de hielo, agitándola hasta 30 segundos después de terminada la adición. La mezcla de reacción tiene un color café.

APÉNDICES.

REACCIÓN DE COPULACIÓN:

Para obtener con buen rendimiento el colorante, la sal de diazonio es la que debe ser adicionada al p-fenilfenol. Esta adición debe realizarse manteniendo la temperatura entre 5 y 10°C con agitación constante. El producto se filtra con vacío en un embudo Büchner.

PURIFICACIÓN:

La purificación del producto fue realizada mediante cromatografía en columna empleando gel de sílice Merck 230-700 mesh como fase fija y al sistema *n*-C₆H₁₄/AcOEt 80:20.

CARACTERIZACIÓN:

El espectro de absorción infrarroja se determinó en un espectrofotómetro para esa región del espectro electromagnética Nicolet FT-5SX empleando la técnica en pastilla (KBr).

A su vez, la espectrometría de masas se realizó en un espectrómetro JEOL JMS AX 505 HA mediante la técnica de impacto electrónico (EMI E) y los diferentes experimentos de resonancia magnética nuclear (RMN) fueron realizados en un espectrómetro Varian Gemini a 300 y 75 MHz por núcleos de ¹H y de ¹³C respectivamente, empleando TMS como referencia interna. A su vez el punto de fusión se determinó en un equipo Fisher-Johns, y no fue corregido.

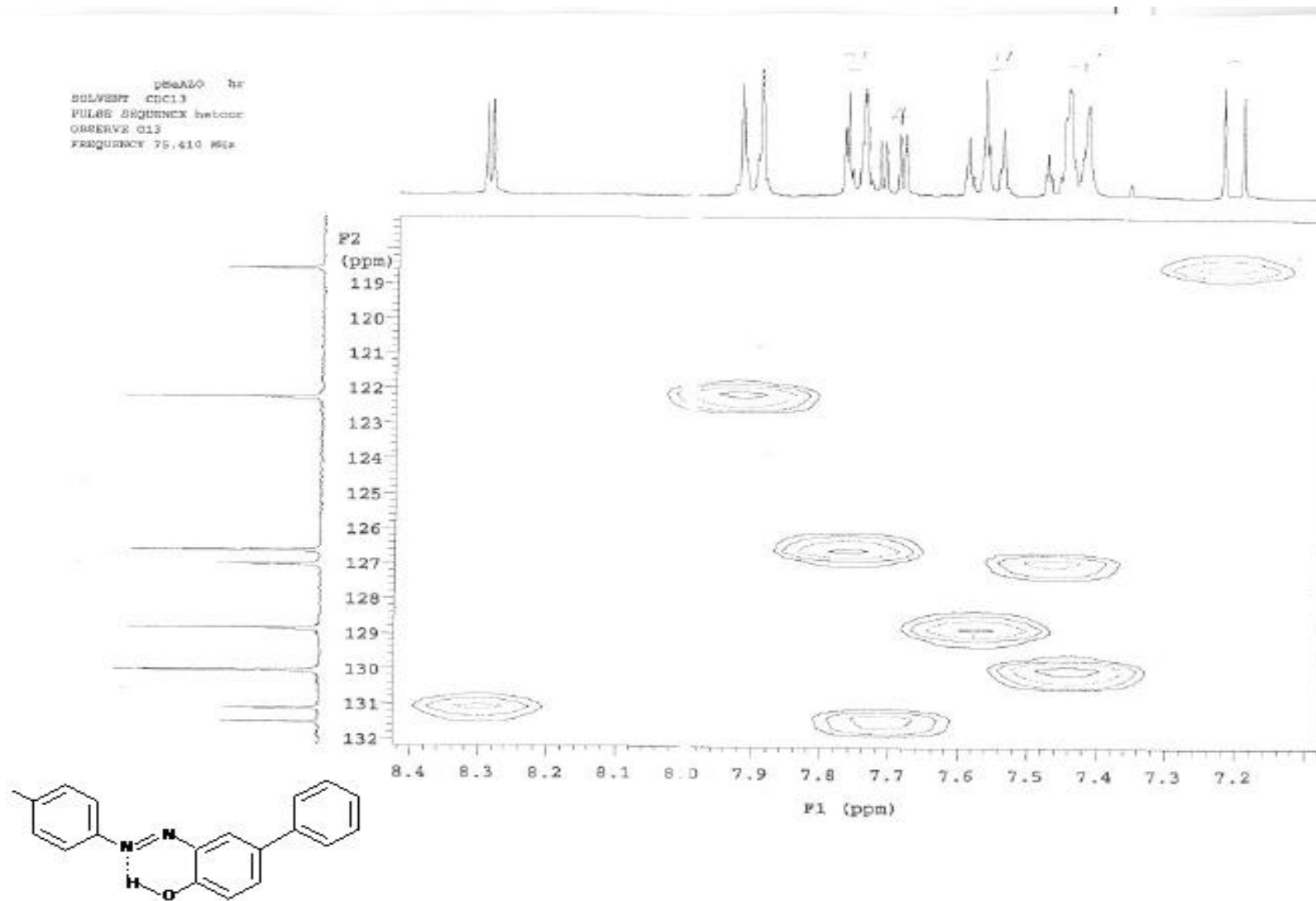
APÉNDICES.

DISCUSIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA:

2-(4-Metilfenilazo)-4-fenilfenol (R=CH₃)

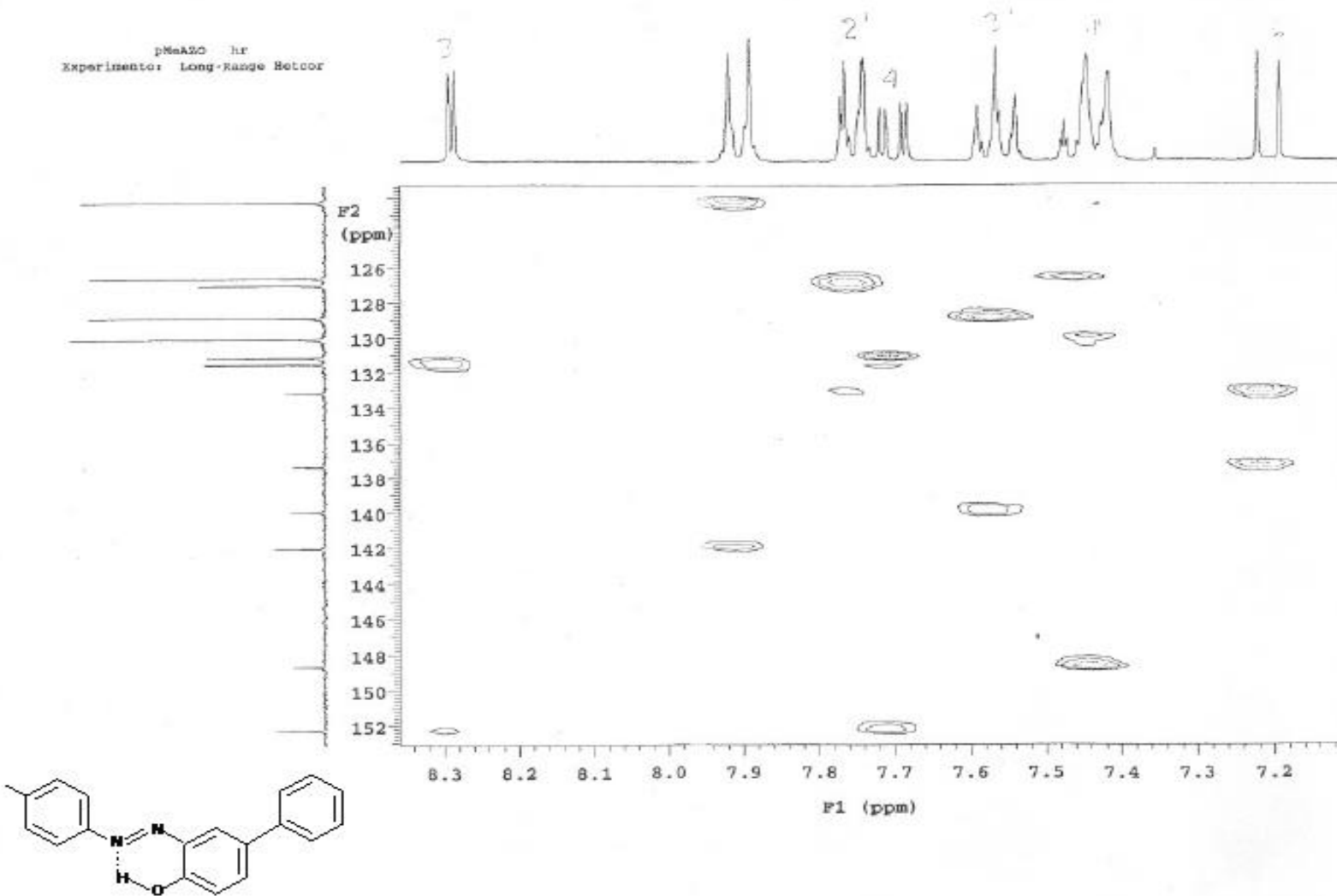
Sólido cristalino anaranjado; punto de fusión: 128-130°C; análisis elemental 70.58% C, 5.40% H, 8.42% N, C₁₉H₁₆N₂O; composición elemental determinada por espectrometría de masas de alta resolución FAB⁺ C₁₉H₁₆N₂O (m/z 288.1260) (estimado m/z 288.1263, Error en ppm -0.9); IR cm⁻¹ (KBr): 3030.42 y 2919.88 (**O-H...N**), 1600.43 (**N=N**), (**C=C**); EMIE (70 eV) m/z (%ar): 288 (100) **M**⁺, 260 (17) [**M-28**]⁺, 197 (12) [**M-C₆H₄CH₃**]⁺, 169 (17) [**M-C₆H₄CH₃-28**]⁺, 119 (13) **CH₃C₆H₄N₂**⁰⁺, 91 (16) **CH₃C₆H₄**⁰⁺. Espectro RMN ¹H (300 MHz) CDCl₃ δ: 12.91 (s, 1H, **OH**), 8.17 (d, 1H, **H-3**, J_m=2.4 Hz), 7.79 (dd, 2H, **H-2''**, **6''**, J_o=8.7 Hz), 7.63 (dd, 2H, **H-2'**, **6'**, J_o=7.8 Hz y J_m), 7.58 (dd, 1H, **H-5**, J_o=8.7 Hz y J_m=2.4 Hz), 7.44 (d/d, 2H, **H-3'**, **5'**, J_o=7.8 Hz), 7.32 (mc, 1H, **H-4'**, J_o=7.8 Hz y J_m), 7.31 (d, 2H, **H-3''**, **5''**, J_o=8.7 Hz), 7.09 (d, 1H, **H-6**, J_o=8.7 Hz), 2.43 (s, **C-7''**). RMN ¹³C (75 MHz) CDCl₃/TMS δ: 152.2 (s, 1C, **C-1**), 148.7 (s, 1C, **C-1''**), 142.0 (d, 1C, **C-4''**), 139.9 (s, 1C, **C-1'**), 137.3 (s, 1C, **C-2**), 133.2 (s, 1C, **C-4**), 131.5 (s, 1C, **C-5**), 131.1 (s, 1C, **C-3**), 130.1 (d, 2C, **C-3''**, **5''**), 128.9 (d, 2C, **C-3',5'**), 127.0 (s, 1C, **C-4'**), 126.6 (d, 2C, **C-2',6'**), 122.3 (d, 2C, **C-2'',6''**), 118.6 (s, 1C, **C-6**), 21.5 (s, 1C, **CH₃**).

APÉNDICES.



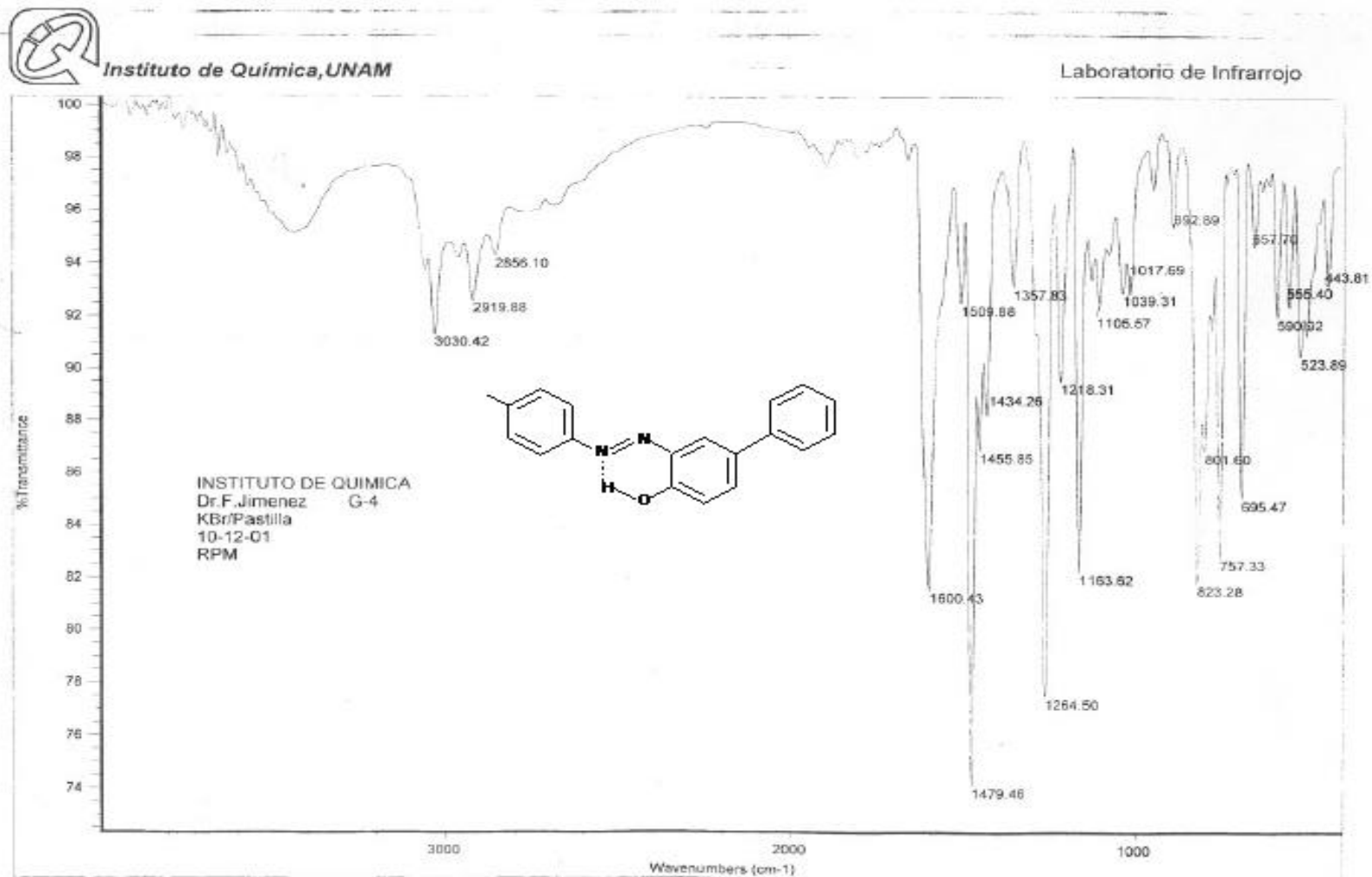
A 1. Experimento RMN versión HETCOR para el 2-*fenilazo*-4-*p*-metil-*fenilfenol*.

APÉNDICES.



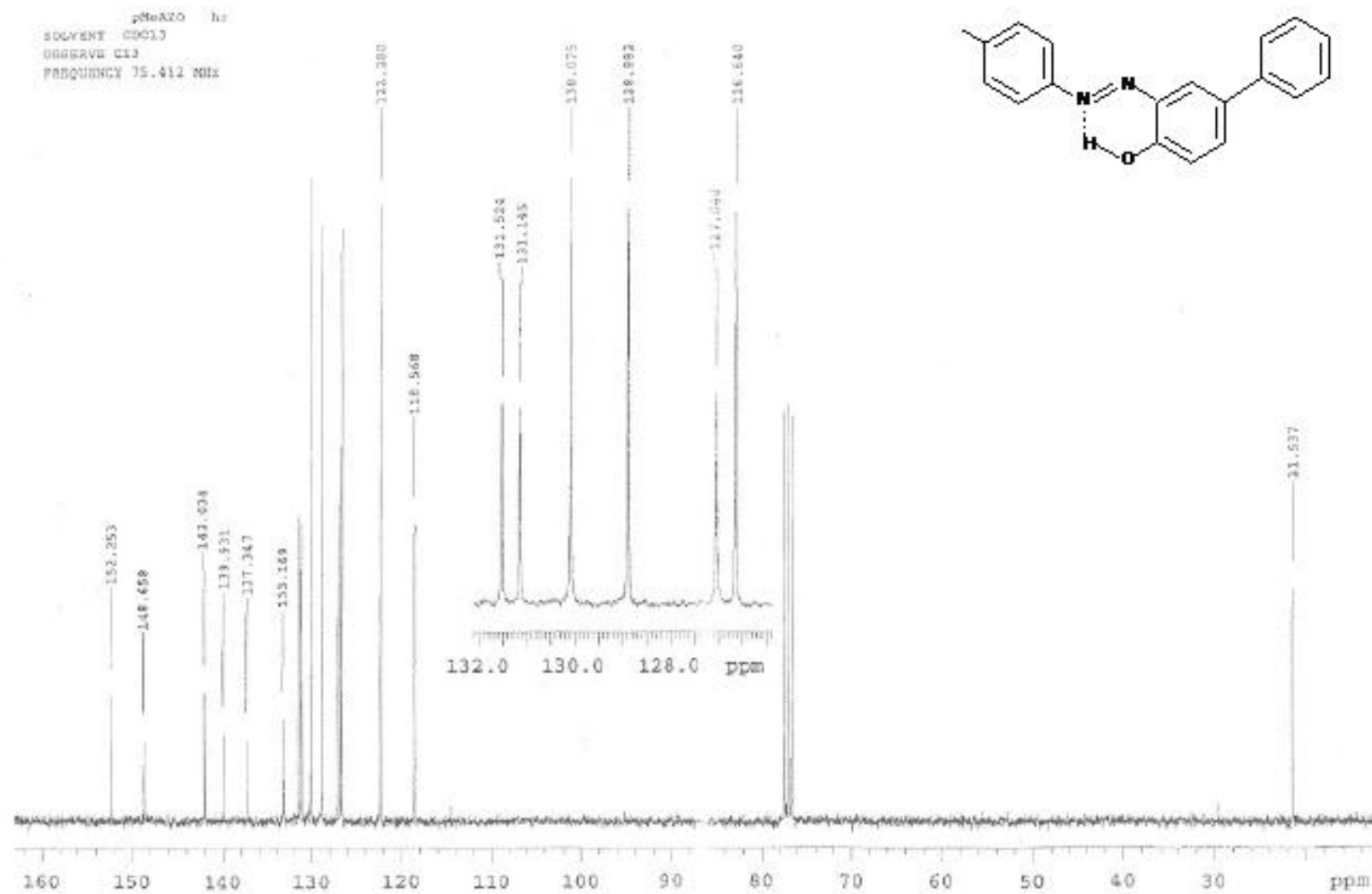
A 2. Experimento RMN versión HETCOR para el 2-fenilazo-4-*p*-metil-fenilfenol. (continuación)

APÉNDICES.



A 3. Espectrometría de absorción infrarroja del 2-fenilazo-4-p-metil-fenilfenol; obtenido en KBr.

APÉNDICES.



A 4. RMN de ¹³C determinado a 75 MHz para el 2-fenilazo-4-*p*-metil-fenilfenol.

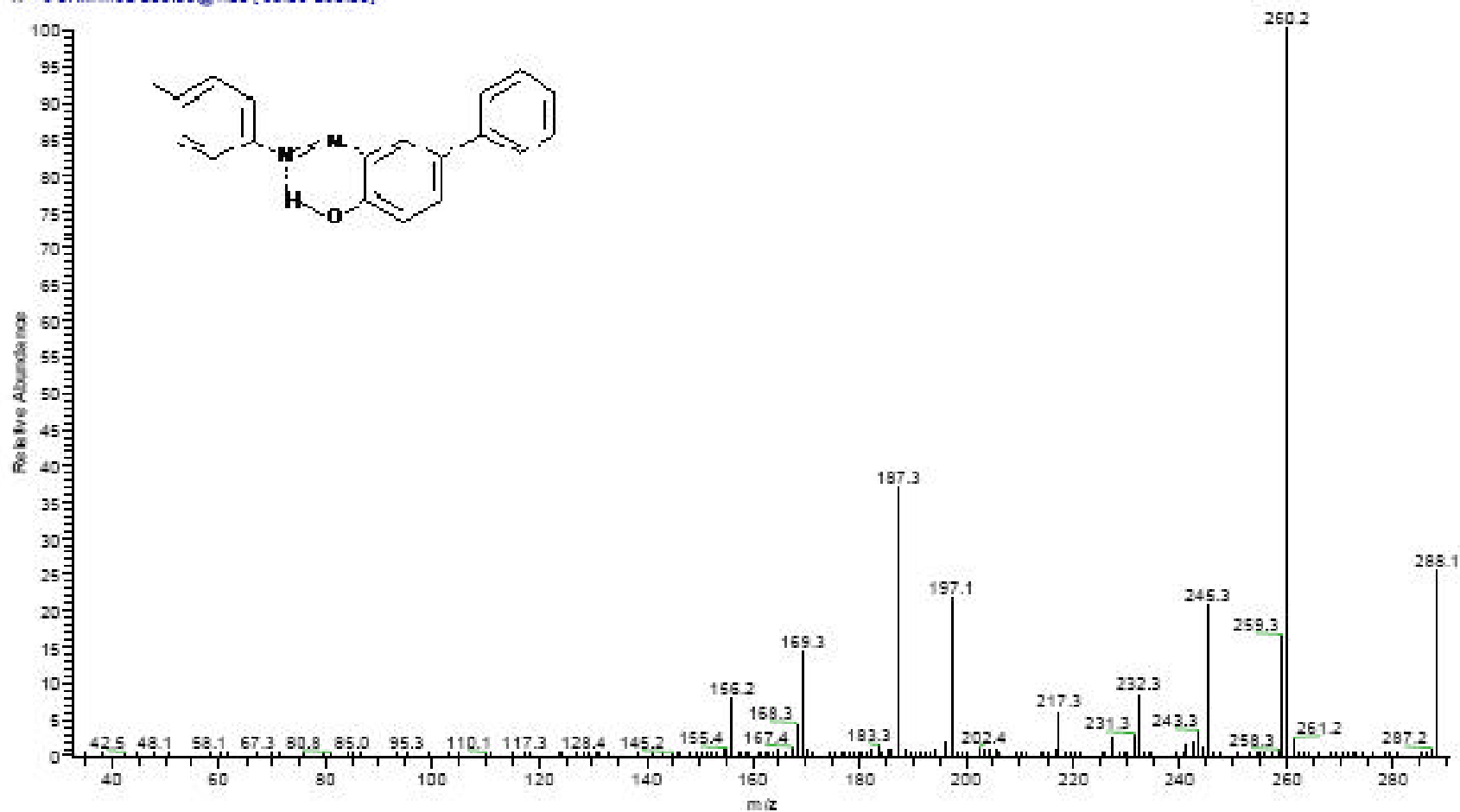
APÉNDICES.

D:\DR. RENE\METILAZO(288)

06/03/03 06:23:15

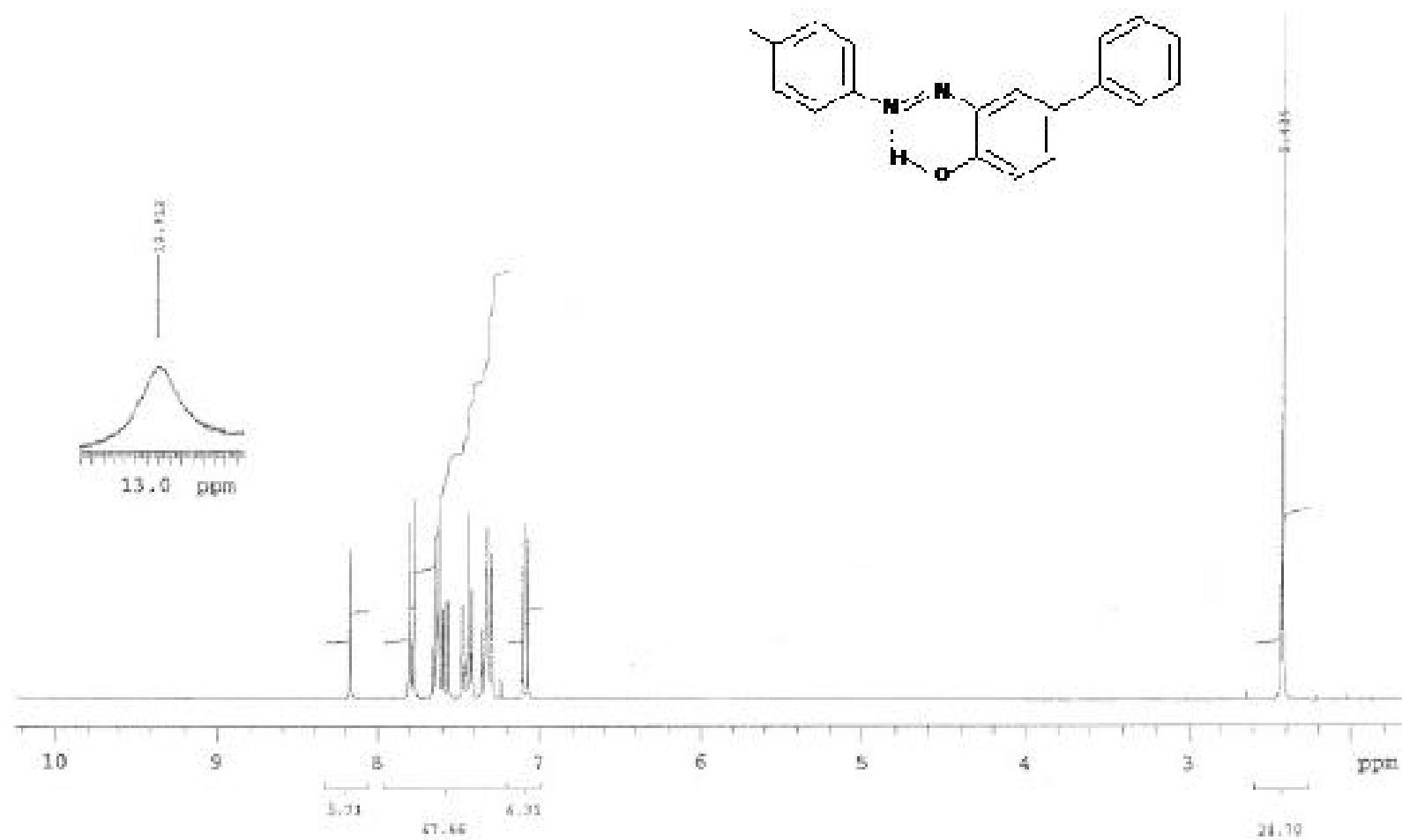
METILAZO(288)H72-74 RT: 0.55-0.56 Av: 3 NL: 3.19ES

T: +c SRM.ms2 288.00@1.00 [35.00-288.00]



A 5. Espectro de masas del 2-*fenilazo*-4-*p*-metil-*fenilfenol* obtenido a 70 eV mediante impacto electrónico.

APÉNDICES.



A 6. Espectro de RMN protónica ¹H del 2-fenilazo-4-p-metil-fenilfenol

APÉNDICES.

A2 DATOS PARA LA OBTENCIÓN DEL VALOR DE pK_a DEL FMF

En este apartado se muestran los datos que fueron empleados en la determinación de la ecuación que permite la obtención del valor de pK_a del FMF en agua por los dos métodos realizados (extrapolación de Yasuda-Shedlovsky y regresión multiparamétrica empleando parámetros de polaridad) los cuales se indican en la tabla siguiente.

Tabla A2.1 Parámetros seleccionados para la obtención de pK_a

%Peso de EtOH.	pK_a	$\left(\frac{1}{e_m}\right)100$	$\left(\frac{e_m - 1}{2 + e_m}\right)100$	E_T^N	$\log[H_2O]$	$pK_a + \log[H_2O]$
0.000	9.5910	1.277	49.048	0.66	1.743	11.335
35.48	10.167	1.726	48.717	0.7487	1.514	11.681
44.18	10.266	1.887	48.598	0.7540	1.442	11.708
54.28	10.436	2.115	48.430	0.7652	1.346	11.782
64.87	10.701	2.423	48.204	0.7184	1.221	11.922
78.29	11.210	2.971	47.805	0.7134	0.999	12.209
82.94	11.453	3.223	47.621	0.7060	0.890	12.343
87.69	11.767	3.530	47.398	0.6865	0.743	12.511

El porcentaje en peso fue determinado mediante el cálculo de la cantidad de etanol en peso presente en cada sistema con ayuda de los valores de densidad.

$$d_{\text{Etanol}} = 0.7893 \text{ g/ml a } 25^\circ \text{ C}$$

$$d_{\text{H}_2\text{O}} = 0.99708 \text{ g/ml a } 25^\circ \text{ C}$$

APÉNDICES.

A3 CÁLCULO DE CONSTANTE DIELECTRICA DE MEZCLAS AGUA:ETANOL

De igual manera los valores de constante dieléctrica para las mezclas deben de obtenerse y como en la literatura no se encuentran los valores exactos a los cuales se trabajo, fue necesario la obtención de alguna ecuación que permitiera la interpolación de los valores en los porcentajes agua:etanol utilizados.

La ecuación que se obtiene es la siguiente:

$${}^M e == 79.85 - (0.576209524 \circ \%(p/p)EtOH) \quad A3.1$$

con una correlación $R^2=0.99869$.

Esta ecuación es válida para todo el intervalo de porcentaje de etanol y permite el cálculo de este parámetro.

En la tabla siguiente se muestra los valores calculados para cada porcentaje y en la siguiente los valores originales.

Tabla A3.1 Valores de ${}^M e$ para diversa proporcione agua:etanol.

%(p/p)EtOH utilizados en experimentación.	e mezcla
0	79.85
35.49	59.40
44.18	54.39
54.28	48.57
64.88	42.47
78.29	34.74
82.94	32.06
87.69	29.32

APÉNDICES.

A4 OBTENCIÓN DE LOS VALORES DE d

Bates³³ reporta valores de d para algunas mezclas de etanol agua en porcentajes en peso, utilizando esos datos se calcularon ecuaciones, para las cuales se obtuvieron también su coeficiente de correlación R^2 , para poder interpolar valores que equivalieran a los utilizados en el desarrollo experimental.

Tabla A4.1 Ecuaciones para determinar d en mezclas agua etanol a 25°C.

Intervalo % peso de etanol	Ecuación	R^2
20 - 80	$d = 0.11091 - 0.01359(\%p/p) + 5.44974 \times 10^{-4}(\%p/p)^2 - 4.69136 \times 10^{-6}(\%p/p)^3$	0.99959
70 - 100	$d = -72.55409 + 4.3856(\%p/p) - 0.09794(\%p/p)^2 + 9.62823 \times 10^{-4}(\%p/p)^3 - 3.52369 \times 10^{-6}(\%p/p)^4$	0.99954

Estas ecuaciones nos permiten calcular los valores de d necesario para la corrección de pH operacional.

Tabla A4.2 Valores de d reportados por Popovich en mezclas agua:etanol a 25°C

% en peso de etanol	Valores de d
0	0.000
20	0.020
35	0.100
50	0.210
65	0.240
80	0.110
90	-0.400
100	-2.910

APÉNDICES.

En la siguiente tabla se muestran los valores de d obtenidos para la corrección de pH operacional para los sistemas a 25°C obtenidos para el colorante.

Tabla A4.3 Valores de d en mezclas agua etanol a 25°C

% de volumen de etanol	% en peso de etanol	Valores de d
50	44.18	0.170
55	49.17	0.203
60	54.28	0.229
65	59.52	0.243
70	64.87	0.242
80	76.00	0.166

APÉNDICES.

A5 FUERZA IÓNICA CONSTANTE

La fuerza iónica se mantuvo constante e igual a 0.05M mediante la adición de una solución de $[HCl] = 0.04M$ y $[NaCl] = 0.05M$ a una solución de $[NaOH] = 0.01M$ y $[NaCl] = 0.04M$. A continuación se muestra el cálculo de la fuerza iónica del sistema en función del volumen de ácido clorhídrico agregado.

Tabla A5.1 Tabla de concentraciones molares.

Reacción	OH^-	H^+	\rightleftharpoons	H_2O	Na^+	Cl^-
Inicio (V_0)	C_{B1}				$C_{B1}+C_{B2}$	C_{B2}
Agrega		VC_{A1}			VC_{A2}	$V(C_{A1}+C_{A2})$
Pe/2	$\frac{V_0 C_{B1}}{V_0+V_1}$	$\frac{eV_0 C_{B1}}{V_0+V_1}$			$\frac{V_0(C_{B1}+C_{B2})+VC_{A2}}{V_0+V_1}$	$\frac{V(C_{A1}+C_{A2})+V_0 C_{B2}}{V_0+V_1}$
V=3.125	$\frac{VC_{A1}}{V_0+V_1}$	$\frac{V_0 C_{B1}}{V_0+V_1}$			$\frac{V_0(C_{B1}+C_{B2})+VC_{A2}}{V_0+V_1}$	$\frac{V(C_{A1}+C_{A2})+V_0 C_{B2}}{V_0+V_1}$
Pe V=6.25	$\frac{eV_0 C_{B1}}{V_0+V_1}$	$\frac{eV_0 C_{B1}}{V_0+V_1}$			$\frac{V_0(C_{B1}+C_{B2})+VC_{A2}}{V_0+V_1}$	$\frac{V_0(C_{B1}+C_{B2})+VC_{A2}}{V_0+V_1}$
Dpe	$\frac{eV_0 C_{B1}}{V_0+V_1}$	$\frac{VC_{A1}-V_0 C_{B1}}{V_0+V_1}$			$\frac{V_0(C_{B1}+C_{B2})+VC_{A2}}{V_0+V_1}$	$\frac{V(C_{A1}+VC_{A2})+V_0 C_{B2}}{V_0+V_1}$
V>6.25	$\frac{VC_{A1}}{V_0+V_1}$	$\frac{V_0 C_{B1}}{V_0+V_1}$			$\frac{V_0(C_{B1}+C_{B2})+VC_{A2}}{V_0+V_1}$	$\frac{V(C_{A1}+VC_{A2})+V_0 C_{B2}}{V_0+V_1}$

$$C_{B1}=[NaOH] = 0.01M.$$

$$C_{B2}=[NaCl] \text{ en la solución de NaOH} = 0.04M.$$

$$C_{A1}=[HCl] = 0.04M.$$

$$C_{A2}=[NaCl] \text{ en la solución de HCl} = 0.05M.$$

$$V_0= \text{volumen inicial de la alícuota} = 25 \text{ ml.}$$

$$V= \text{volumen agregado de HCl.}$$

A partir de la tabla de concentraciones molares se calcula la fuerza iónica en función del volumen (V) de HCL adicionado utilizando la ecuación:

APÉNDICES.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^j Z_i^2 C_i \quad \text{A5.1}$$

C_i = Concentración de cada especie iónica.

Z_i = Carga de cada ión.

A continuación se expresan las ecuaciones de fuerza iónica para cada intervalo de volumen de HCl agregado:

Tabla A5.2 Ecuaciones para Fuerza iónica.

$P_e/2$ $V=3.125 \text{ ml}$	$I = \frac{1}{2} \left[(-1)^2 C_{\text{OH}^-} + (1)^2 C_{\text{Na}^+} + (-1)^2 C_{\text{Cl}^-} \right]$ $I = \frac{1}{2} \left(\frac{V_0 C_{B1} - V C_{A1}}{V_0 + V} + \frac{V_0 (C_{B1} + C_{B2}) + V C_{A2}}{V_0 + V} + \frac{V_0 C_{B2} + V (C_{A1} + C_{A2})}{V_0 + V} \right)$
P_e $V=6.25 \text{ ml}$	$I = \frac{1}{2} \left[(1)^2 C_{\text{Na}^+} + (-1)^2 C_{\text{Cl}^-} \right]$ $I = \frac{1}{2} \left(\frac{V_0 (C_{B1} + C_{B2}) + V C_{A2}}{V_0 + V} + \frac{V_0 C_{B2} + V (C_{A1} + C_{A2})}{V_0 + V} \right)$
$D. P_e$ $V=6.25 \text{ ml}$	$I = \frac{1}{2} \left[(1)^2 C_{\text{H}^+} + (1)^2 C_{\text{Na}^+} + (-1)^2 C_{\text{Cl}^-} \right]$ $I = \frac{1}{2} \left(\frac{V C_{A1} - V_0 C_{B1}}{V_0 + V} + \frac{V_0 (C_{B1} + C_{B2}) + V C_{A2}}{V_0 + V} + \frac{V_0 C_{B2} + V (C_{A1} + C_{A2})}{V_0 + V} \right)$