



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**CARACTERIZACIÓN REDOX DE LOS SISTEMAS V(V)/V(IV) Y V(III)/
V(II) EN H₂SO₄ Y HCl MEDIANTE DIFERENTES TÉCNICAS
ELECTROQUÍMICAS EN RELACIÓN A SU USO EN LAS BATERÍAS
REDOX DE VANADIO**

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

JAVIER SILVA MORA



MÉXICO, D. F. A 13 DE AGOSTO DE 2012



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.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ
VOCAL: MARÍA DEL ROSARIO COVARRUBIAS HERRERA
SECRETARIO: SILVIA CITLALLI GAMA GONZÁLEZ
1er. SUPLENTE: OLIVIA ZAMORA MARTÍNEZ
2° SUPLENTE: CAROLINA FLORES ÁVILA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
LABORATORIO 104

ASESOR DEL TEMA

JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ

SUSTENTANTE

JAVIER SILVA MORA

JAVIER SILVA MORA

REDOX DE LOS SISTEMAS V(V)/V(IV) Y V(III)/ V(II) EN H₂SO₄ Y
HCl MEDIANTE DIFERENTES TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EN
RELACIÓN A SU USO EN LAS BATERÍAS REDOX DE VANADIO

CIUDAD UNIVERSITARIA
DISTRITO FEDERAL, MÉXICO
2012

*A ustedes 4, que con poco llenan mi mundo de alegría y
dan sentido a mi vida.*

*Al Doctor José Luz González, que con humildad y pasión
me mostró un camino de esta profesión.*

“One thing I have learned in a long life: that all our science, measured against reality, is primitive and childlike — and yet it is the most precious thing we have.”

— Albert Einstein

ÍNDICE

RESUMEN	i
OBJETIVO	ii
JUSTIFICACIÓN	ii
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Las baterías redox de vanadio	2
1.1.1. Reseña histórica de las baterías redox de vanadio	2
1.1.2. Concepto de las baterías redox de vanadio	3
1.1.3. Justificación del empleo de las baterías redox de vanadio	5
1.1.4. Alternativa a las baterías redox de vanadio	6
1.2. La química del vanadio	7
1.2.1. Estados de oxidación del vanadio	7
1.2.2. El vanadio en disolución acuosa	7
1.2.3. El vanadio en disolventes no acuosos	10
1.2.4. Características electroquímicas de las especies de vanadio	12
1.3. Métodos de determinación de potenciales estándar de pares redox	15
1.3.1. Voltametría y polarografía	15
1.3.2. Potenciometría	19
1.4. Estudio teórico sobre la reactividad del vanadio con diferentes especies químicas	22
1.4.1. Distribución de especies de vanadio en función del potencial	22
1.4.2. Reacciones de óxido-reducción de las especies de vanadio con potenciales reductores y oxidantes químicos	23
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	25
2.1. Preparación de las disoluciones y síntesis de los reactivos	26
2.1.1. Preparación de disoluciones de V(V) a partir de metavanadato de amonio (NH_4VO_3)	26
2.1.2. Síntesis de V(II)	27
2.1.2.1. Preparación de zinc amalgamado	27
2.1.2.2. Reducción química de V(V) a V(II) utilizando zinc amalgamado en H_2SO_4 y HCl	27
2.1.3. Síntesis de $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ como fuente de V(III)	28
2.1.4. Preparación de una disolución de Fe(II) a partir de sulfato de amonio ferroso ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	29

2.2. Estudio cualitativo de la reactividad de las especies de vanadio en disolución acuosa	30
2.2.1. Determinación de la rapidez aparente de la reducción química de V(V) utilizando Fe(0), Fe(II) y Zn(0)	30
2.3. Determinación de los potenciales redox de los sistemas V(V)/V(IV) y V(III)/V(II)	31
2.3.1. Estudios polarográficos	31
2.3.2. Estudio de las características de las especies sobre el electrodo estático de grafito	32
2.3.3. Determinación de los potenciales redox por titulación potenciométrica de V(V) con Fe(II) a diferentes concentraciones de H ₂ SO ₄ y HCl	32
2.3.4. Estudio del efecto de los aniones SO ₄ ²⁻ y Cl ⁻ sobre el potencial del sistema V(V)/V(IV)	33
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
3.1. Estudio cualitativo de la reactividad de las especies de vanadio en disolución acuosa	35
3.1.1. Determinación de la rapidez aparente de la reducción química de V(V) utilizando Fe(0), Fe(II) y Zn(0)	35
3.1.1.1. Reducción con Zn(0)	35
3.1.1.2. Reducción con Fe(0)	37
3.1.1.3. Reducción con Fe(II)	40
3.2. Determinación de los potenciales redox de los sistemas V(V)/V(IV) y V(III)/V(II)	42
3.2.1. Estudios polarográficos	42
3.2.2. Comportamiento de disoluciones de V(V) en H ₂ SO ₄ y HCl sobre el electrodo estático de grafito	46
3.2.3. Determinación de los potenciales redox del par V(V)/V(IV) en H ₂ SO ₄ y HCl mediante titulación potenciométrica de V(V) con Fe(II)	48
3.2.4. Efecto de los aniones SO ₄ ²⁻ y Cl ⁻ sobre el potencial del sistema V(V)/V(IV)	53
3.2.5. Comportamiento de las disoluciones de V(II) y V(III)	54
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	58
REFERENCIAS	iii

RESUMEN

Las baterías redox de vanadio son sistemas electroquímicos de gran capacidad de almacenamiento de energía, que consisten de dos semiceldas, separadas por una membrana o almacenadas en dos contenedores distintos. En estas celdas de flujo redox, el par redox V(V)/V(IV) se encuentra en el electrodo positivo y el par redox V(III)/V(II) en el electrodo negativo, siendo la reacción de descarga:



La utilización de estas baterías tiene diferentes ventajas, entre ellas la eliminación de contaminación cruzada de electrolitos que afecta el funcionamiento de las baterías comúnmente conocidas; además, los pares redox de vanadio utilizados en las baterías son electroquímicamente reversibles, lo que implica grandes eficiencias energéticas. La identificación de las especies de vanadio en disolución acuosa está documentada en buena medida; sin embargo, la complejidad de la química de dichas especies resulta en un amplio campo de investigación. La carencia de información fundamental sobre los sistemas de vanadio, como los potenciales redox en medios ácidos muy concentrados, es el sustento de esta investigación, donde se estudia el comportamiento de las disoluciones en H₂SO₄ y HCl en concentraciones diferentes. Mediante un estudio polarográfico de una disolución de V(V) 6.2 × 10⁻⁴ M en H₂SO₄ 1 M, se identifica una onda de reducción cuyo potencial de media onda es -0.560 V, y se asume como el potencial del par redox V(III)/V(II); cuando se reduce a 0.05 M la concentración de H₂SO₄, se obtiene un potencial de media onda de -0.920 V, asociado al mismo par redox. La diferencia entre ambos valores de potencial se atribuye al posible efecto de los iones H⁺ sobre las propiedades reductoras del ion V²⁺. No se observa reactividad alguna de una disolución de V(V) sobre el electrodo estático de grafito debido a diversas causas, que involucran tratamientos previos al electrodo y la eliminación de toda interferencia. Las dificultades encontradas en las determinaciones por polarografía y voltamperometría dirigen hacia otra técnica electroquímica para la determinación de los potenciales redox de los pares: la potenciometría. Mediante titulaciones potenciométricas de V(V) con Fe(II) se determina que un incremento en la concentración de ácido implica un aumento en el poder oxidante de la especie V(V); sin embargo, el aumento es más pronunciado en H₂SO₄ que en HCl, y se asocia tal efecto con una mayor contribución de iones H⁺ por cada unidad de concentración molar de ácido sulfúrico. Los aniones SO₄²⁻ y Cl⁻ no tienen un efecto considerable sobre el potencial redox del par. La determinación del potencial redox del par V(III)/V(II) mediante potenciometría presenta dificultades, principalmente por la poca estabilidad de las disoluciones de V(II) y por la poca disponibilidad de compuestos de V(II) y V(III).

OBJETIVO

Caracterización de los sistemas redox de vanadio involucrados en el funcionamiento de la batería redox de vanadios, V(V)/V(IV) y V(III)/V(II); establecer las mejores condiciones donde la diferencia de potencial generada en la batería sea mayor, en relación a su uso como un dispositivo de generación de energía viable.

JUSTIFICACIÓN

El sistema electroquímico establecido en la batería redox de vanadio implica la generación de una fuerza electromotriz para generar las reacciones de oxidación y reducción necesarias para la carga y la descarga de la batería. La batería involucra los pares redox V(V)/V(IV) y V(III)/V(II) en H₂SO₄ como los electrolitos en las semiceldas positiva y negativa, respectivamente. Sin embargo, la química documentada del vanadio muestra diversos comportamientos de las especies en medios diferentes, como HCl, y a diferentes condiciones de reacción. Estudios anteriores demuestran que los sistemas redox de vanadio se pueden comportar de diferente manera, y se establecen múltiples técnicas de estudio de esos sistemas. Por tal motivo, se estudia el comportamiento de las disoluciones de vanadio y se determinan los potenciales redox de los pares V(V)/V(IV) y V(III)/V(II) a diferentes concentraciones de H₂SO₄ y HCl mediante diversas técnicas electroquímicas, siendo la polarografía clásica, la voltamperometría y la potenciometría dichas técnicas.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan, a manera de introducción, las bases generales del estudio presentado en este escrito: un acercamiento a las baterías redox de vanadio, una aproximación a la química en disolución de las especies de vanadio y una revisión sobre las técnicas electroquímicas para la determinación de potenciales redox.

1.1. Las baterías redox de vanadio.

1.1.1. Reseña histórica de las baterías redox de vanadio.

Los primeros estudios sobre las baterías redox de vanadio se desarrollaron en 1984, en la Universidad de New South Wales (UNSW, por sus siglas en inglés), Australia, donde se proponían diversos prototipos de baterías de 1 a 4 kW aplicados a vehículos eléctricos. Previamente, algunos investigadores habían propuesto el uso de los pares redox de vanadio para aplicaciones en baterías redox; sin embargo, se pensó que su uso sería poco práctico a causa de la baja solubilidad de los compuestos de V(V), lo cual llevaría a una restricción de la concentración de los electrolitos a menos de 0.2 M, siendo ésta muy baja para el uso propuesto [1].

El progreso en el campo de estudio llegó a la UNSW cuando se descubrió que se podían preparar disoluciones de V(V) altamente concentradas en ácido sulfúrico mediante la oxidación electroquímica de V(IV). Al oxidar una disolución de V(IV) 2 M, fue posible obtener una disolución de la misma concentración de V(V) que, inesperadamente, no precipitaba en un amplio intervalo de temperatura. Esto significó que se podrían preparar disoluciones de vanadio de concentraciones considerables para sistemas electroquímicos prácticos, como las baterías redox de vanadio antes pensadas. Además de lo anterior, otro suceso significativo fue el desarrollo de procesos de bajo costo para la producción de un electrolito de vanadio a partir de pentóxido de vanadio [1].

Como parte de los proyectos de investigación de la UNSW desde 1984, se llevaron a cabo diferentes estudios involucrando al vanadio, como las características electroquímicas de sus diferentes estados de oxidación, estudios sobre la cinética y el mecanismo de la producción de un electrolito a partir de pentóxido de vanadio, estudios sobre los procesos de difusión de los iones a través de membranas, entre otros, que son de gran importancia en el desarrollo y la evolución de la batería [1].

Además de los proyectos de investigación llevados a cabo, la UNSW llevó a cabo la construcción y demostración de las baterías redox de vanadio en pruebas

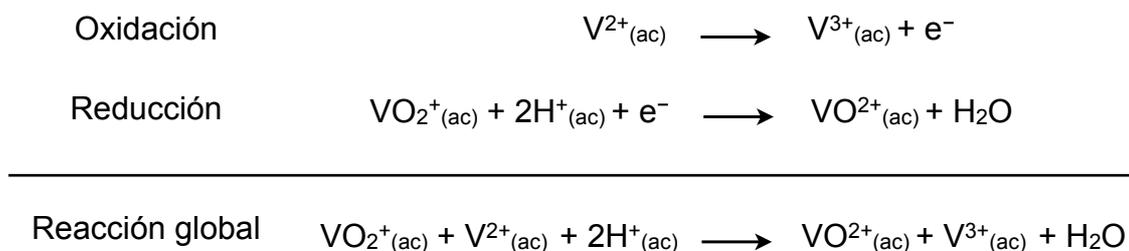
de campo, incluyendo el diseño y la instalación de la primera batería en una casa de energía solar en Tailandia, en un sistema de emergencia para submarinos, y en el primer carro de golf eléctrico alimentado por una batería redox de este tipo [1].

1.1.2. Concepto de las baterías redox de vanadio.

Las baterías redox de vanadio plantearon una alternativa a los dispositivos existentes de almacenamiento de energía. Las baterías de flujo redox son una segunda categoría de sistemas electroquímicos; son dispositivos con una gran capacidad y presentan un gran potencial para la generación de energía.

Las baterías redox de vanadio consisten de dos semiceldas, una positiva y una negativa, separadas por una membrana, o bien, en diferentes contenedores cerrados. Cada celda contiene un electrodo inerte que permite transferir la carga eléctrica hacia adentro o hacia afuera del sistema. La energía es almacenada en las semiceldas electrolíticas positiva y negativa, las cuales son bombeadas alrededor del sistema. En las celdas de flujo redox, los pares redox son todas especies solubles que se encuentran en disolución. En la figura 1 se muestra el diseño de esta batería.

En estas baterías se emplean iones de vanadio en ambas celdas electrolíticas. El par redox V(V)/V(IV) se encuentra en el electrodo positivo y el par redox V(III)/V(II) en el electrodo negativo [1]. La reacción redox está separada en dos pasos simultáneos que ocurren en ambos lados de la membrana. Durante la descarga, los electrones se remueven del electrolito aniónico y se transfieren al electrolito catiónico mediante el circuito externo. La reacción entonces es:



La especie oxidante VO_2^+ toma un electrón de la especie reductora V^{2+} . Dicho de otra manera, VO_2^+ se reduce y V^{2+} se oxida. El flujo de electrones se revierte durante la carga; la reducción ahora ocurre en el electrolito aniónico y la oxidación en el electrolito catiónico. La reacción redox es ahora:

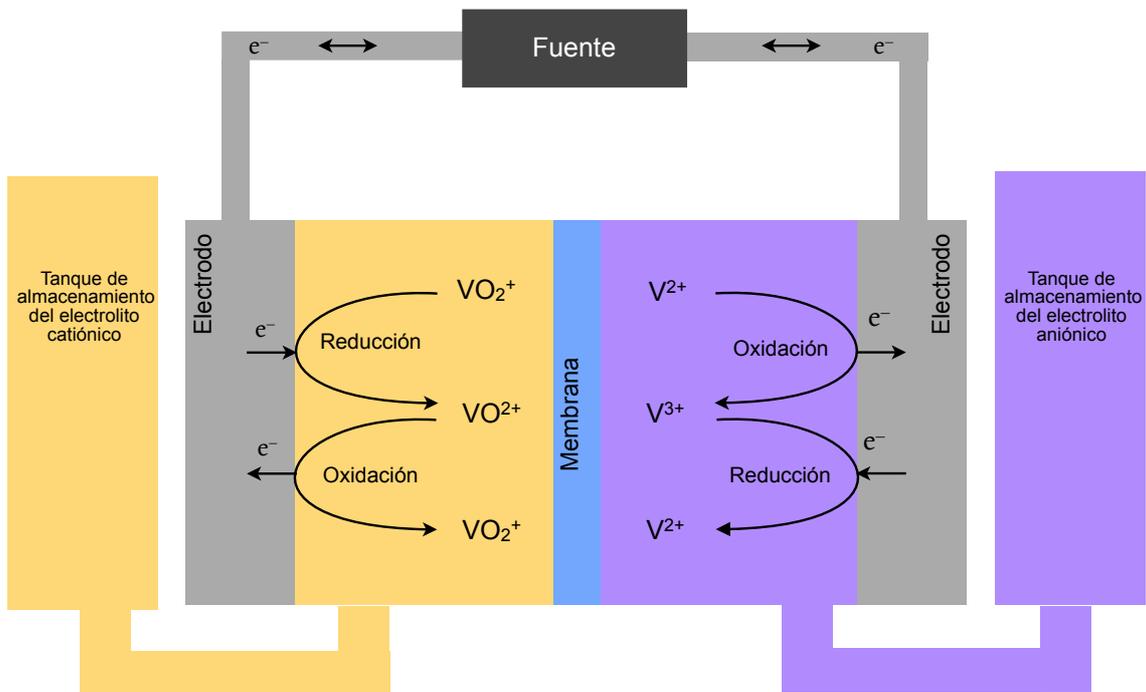
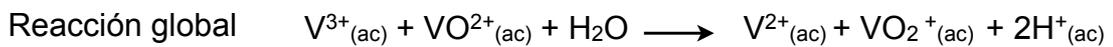
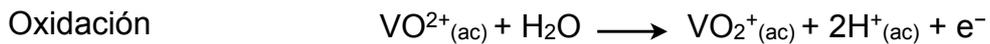


Figura 1. Diseño de una batería redox de vanadio y las reacciones redox durante la carga y la descarga de la batería.

Dado que no hay un cambio neto de carga durante la reacción redox, el número total de electrones liberados en la reacción de oxidación debe ser igual al número de electrones consumido en la reacción de reducción.

1.1.3. Justificación del empleo de las baterías redox de vanadio.

Diversas ventajas técnicas hacen de estas baterías una alternativa sobresaliente a los dispositivos de almacenamiento de energía. Así, al almacenar energía en tanques, la capacidad del sistema se puede incrementar fácilmente por la adición simple de más disolución; además, el costo por kilowatt disminuye conforme la capacidad de almacenamiento de energía se incrementa.

En cuestión de espacio, se puede optimizar el uso de éste si se construyen tanques de almacenamiento del electrolito subterráneos. Este sistema ofrece, además, una mayor seguridad debido al bajo riesgo de mezclado instantáneo de los electrolitos que puede causar un desprendimiento repentino de energía. Existe también la posibilidad de la recarga mecánica, o “recarga instantánea”, por el remplazo de las disoluciones de los electrolitos, las cuales tienen una vida indefinida, y por tanto el costo de remplazo es bajo. Una vida indefinida de las disoluciones implica que éstas pueden ser continuamente recicladas, por lo tanto no hay problema de eliminación de desechos.

Un problema que se reduce en estas baterías, a diferencia de las baterías comúnmente conocidas, es la contaminación cruzada de electrolitos, debido a que las disoluciones utilizadas en ambas semiceldas son de un solo elemento: vanadio. Por lo tanto, la mezcla cruzada de los electrolitos a través de membranas evita la contaminación de los electrolitos.

Otras ventajas descritas inicialmente sobre las baterías redox de vanadio son objetables, debido a estudios posteriormente realizados sobre los sistemas electroquímicos utilizados. Se advierte, entonces, que los pares redox de vanadio son electroquímicamente reversibles y, por lo tanto, son posibles grandes eficiencias energéticas. También se puede advertir que el vanadio se encuentra fácilmente disponible a un costo relativamente bajo, lo cual se pone en entre dicho de acuerdo con los precios actuales de los compuestos precursores para la preparación de los electrolitos.

Uno de los inconvenientes de las baterías ácidas de plomo convencionales es que su vida media está entre 25 y 75 % de capacidad de carga. Esto significa que sólo el 50 % de su capacidad actual es utilizada y la batería no se puede dejar a

bajos niveles de carga por periodos largos. En cambio, el sistema de las baterías de vanadio presenta una eficiencia energética alta, ideal para cualquier nivel de carga. El sistema puede utilizar 100 % de su capacidad y dejarse completamente descargado a cualquier estado de carga en cualquier periodo [1].

Una de las características más importantes de las baterías redox de vanadio es que con el empleo de soluciones para almacenar energía, el sistema energético y la capacidad de almacenamiento de energía son independientes, por lo que estas baterías pueden utilizarse en aplicaciones de almacenamiento específicas.

El almacenamiento de energía en disoluciones define la capacidad del sistema, la cual está determinada por el tamaño de los tanques contenedores de los electrolitos. Por su parte, el poder del sistema está determinado por el tamaño de la pila de combustible. Por lo tanto, es más una celda de combustible recargable, que una batería.

1.1.4. Alternativa a las baterías redox de vanadio.

El grupo de investigación de la UNSW, pionero en el desarrollo de la batería redox de vanadio, ha descrito posteriormente la invención de una nueva batería que emplea disoluciones de polihaluros como electrolito en la semicelda positiva y de cloruros del par redox V(III)/V(II) como electrolito en la semicelda negativa [2]. Durante la carga, se considera que los iones bromuro en la semicelda positiva experimentan una oxidación al ion polihaluro Br_2Cl^- ; se ha encontrado que el potencial formal de este par redox es +0.800 V con respecto al electrodo saturado de calomel (ESC). Cuando se combina con el potencial del par redox V(III)/V(II), -0.500 V con respecto a ESC, en el electrolito soporte de cloruro, se espera un potencial de celda de aproximadamente 1.3 V para este sistema electroquímico [2].

El ácido clorhídrico que se usa como electrolito soporte en algunas baterías redox de vanadio es inadecuado como electrolito soporte para la celda positiva de la batería redox de vanadio. Esto se debe al hecho de que el V(V) es reducido a V(IV) por los iones Cl^- y se produce cloro como gas. Por tal motivo, una alternativa es utilizar un par de alta energía específica, tal como $\text{VCl}_3/\text{VCl}_2$. Para minimizar los problemas de contaminación cruzada, se utiliza un electrolito de cloruro.

1.2. La química del vanadio.

1.2.1. Estados de oxidación del vanadio.

El vanadio es un elemento típico de transición, con configuración electrónica $3d^3 4s^2$, además de las capas internas completas. Muestra estados de oxidación de II hasta V bien caracterizados en compuestos sólidos y en disolución. Los estados de oxidación I y 0 pueden ocurrir en compuestos sólidos también, aunque no es muy común. En estado de oxidación (V), el vanadio es diamagnético y forma compuestos no coloridos, amarillos pálido o rojos. En estados de oxidación más bajos, la presencia de uno o más electrones $3d$, usualmente desapareados, resulta en compuestos paramagnéticos y coloridos. A pesar de ser caracterizado por sus diferentes colores, un color específico no corresponde a un estado de oxidación en particular, dado el espectro de absorción tan complejo de todas las especies. La mayoría de los compuestos sólidos de este elemento son insolubles en agua, aunque a diferentes valores de pH este parámetro cambia [3].

1.2.2. El vanadio en disolución acuosa.

La variedad de especies en disolución acuosa de vanadio es muy amplia. El estado de oxidación del vanadio en sistemas acuosos puede ser II, III, IV y V. Son diversas las variables que determinan la forma en la que existe el vanadio en disolución acuosa; entre ellas el pH, el disolvente, el potencial de la disolución y la concentración de vanadio [3]. Para cada estado de oxidación pueden existir diversas formas en disolución acuosa. Dependiendo del pH y de la concentración total de vanadio en la disolución, pueden existir tanto especies mononucleares como polinucleares.

El vanadio pentavalente es la especie de mayor abundancia, y es también el estado de oxidación con mayor número de formas químicas en disolución acuosa. En el Diagrama 1 se observan las zonas de estabilidad de las diferentes especies de vanadio pentavalente en función del pH a diferentes valores de concentración total de vanadio.

INTRODUCCIÓN

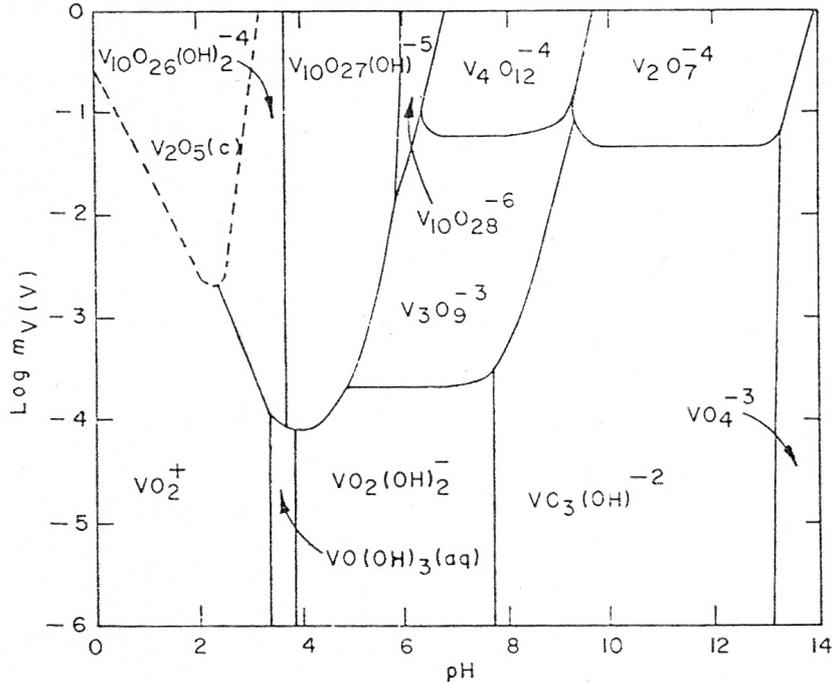


Diagrama 1. La distribución de vanadio (V) en disolución acuosa en función del pH a diferentes molaridades totales de vanadio. (Reproducción parcial de Baes & Mesmer, 1976).

Se observa que en soluciones ácidas con bajas concentraciones de vanadio (menor a 10^{-4} M) el catión VO_2^+ predomina. En realidad, esta especie se encuentra como $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, pero generalmente se abrevia al ser de mayor importancia el enlace doble con el oxígeno. Se considera que este oxocatión, al igual que $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, se forman por la pérdida de protones de los iones acuosos:



Tales cationes son extremadamente estables, y pueden existir en medio ácido muy concentrado sin ser protonados.

La precipitación de V_2O_5 ocurre entre pH 1 y 3 con concentraciones de vanadio por arriba de 5×10^{-4} M. Muy cerca de estos niveles de concentración de vanadio, a acidez moderada (pH 1-6) el catión VO_2^+ se polimeriza para formar el decavanadato representado generalmente como $\text{V}_{10}\text{O}_{28-z}(\text{OH})_z^{-(6-z)}$. Incluso a

mayores valores de pH (hasta 10-12) se forman otros complejos aniónicos polimerizados de V(V), tales como $V_3O_9^{3-}$, $V_4O_{12}^{4-}$, $V_2O_7^{4-}$. Por encima de pH 13, existe el anión VO_4^{3-} . A una concentración muy baja de vanadio (menor a 10^{-4} M) predomina el ion metavanadato, $H_2VO_4^-$, en un intervalo de pH de 4 a 8 [3].

Se conocen más de doce especies de V(V) en disolución a concentración moderada. En disoluciones diluidas, el comportamiento de V(V) es bastante similar al de P(V) con la excepción de la tendencia a la formación del catión VO^{2+} .

A pesar de que las especies de vanadio en estado de oxidación II a V existen en disolución acuosa, en presencia de aire, únicamente el vanadio pentavalente es estable [3]. Se conoce un gran número de productos por hidrólisis de V(V). El pentóxido de vanadio es relativamente soluble en medios ácidos y básicos, aunque existe un intervalo de pH donde ocurre la precipitación. A pesar de ser la especie tetravalente inestable con respecto al aire, la cinética de su oxidación por oxígeno es demasiado lenta. En disoluciones moderadamente ácidas, V(IV) es particularmente más estable en la forma del ion vanadilo, VO_2^+ [4].

Generalmente, la hidrólisis de VO^{2+} es similar a la hidrólisis de V^{3+} , donde $VO(OH)^+$ y $(VO)_2(OH)_2^{2+}$ son los productos importantes, pero hay una fuerte tendencia hacia la dimerización. Las especies formadas en medio básico no se han estudiado en detalle. Ambos, V^{3+} y VO^{2+} se hidrolizan para dar especies 1:1 y 2:2. No existen muchos datos sobre la existencia de equilibrios relacionados con especies aniónicas en estos dos estados de oxidación. Ambas especies son oxidadas fácilmente a V(V) en disoluciones básicas. Se ha demostrado que V(III) se oxida fácilmente en disolución acuosa, aunque la cinética de tal reacción es muy lenta [4].

Poco se sabe sobre la hidrólisis de V(II); sin embargo, es bien sabido que este fuerte agente reductor es demasiado inestable con respecto a la lenta oxidación por el agua misma [4].

El Diagrama 2 presenta las relaciones de estabilidad de los iones y compuestos de vanadio en medio acuoso mediante un diagrama de Pourbaix, para una concentración de vanadio de 1×10^{-3} M. Se observa que a valores de pH inferiores a 2, el vanadio existe en las formas catiónicas VO_2^+ , VO^{2+} , V^{3+} y V^{2+} conforme el potencial de la disolución disminuye. El diagrama también indica los

intervalos E–pH para la precipitación del vanadio en sus diferentes formas oxi [3]. Es notable por el diagrama, que la forma química del vanadio en disolución puede ser controlada.

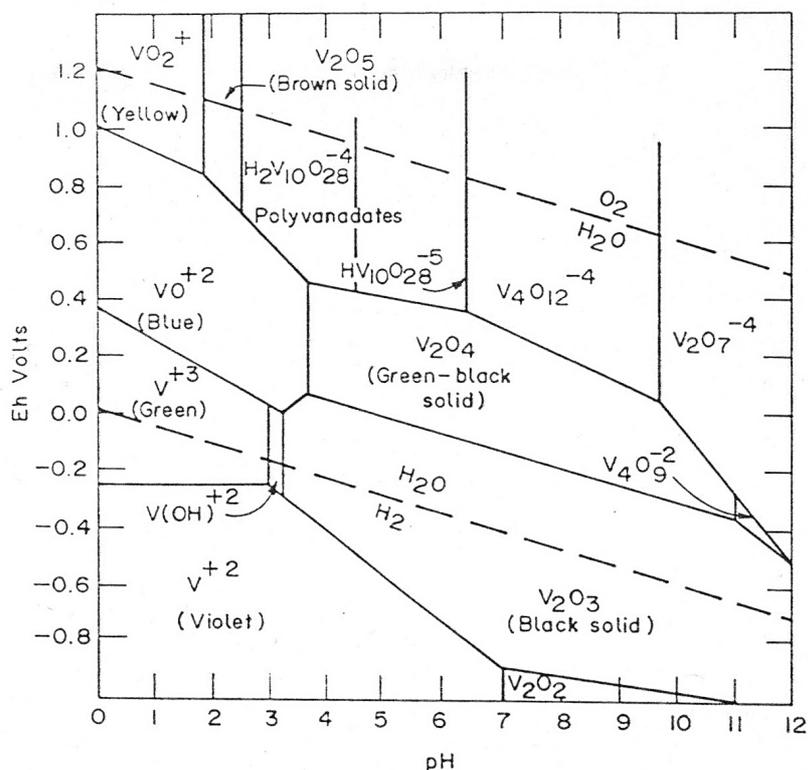


Diagrama 2. Relaciones de estabilidad de los iones de vanadio y otros compuestos en medio acuoso a 25 °C y presión total de 100 kPa; $C = 1 \times 10^{-3}$ M. (Reproducción parcial de Evans & Garrels, 1958).

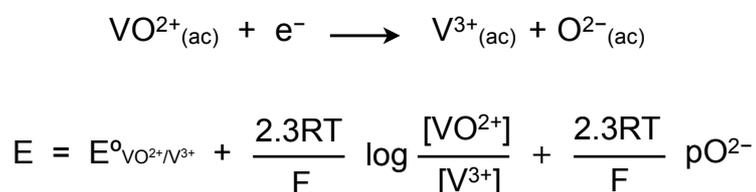
1.2.3. El vanadio en disolventes no acuosos.

Es cierto que se tiene documentación sobre el comportamiento del vanadio en disoluciones no acuosas, donde sobresalen los estudios de extracción de vanadio en diferentes disolventes orgánicos. Sin embargo, es importante destacar que no se cuenta con la información suficiente sobre su comportamiento en medios ácidos concentrados (concentraciones superiores a 1 M).

Existe información sobre el efecto del oxígeno sobre el potencial de los pares del vanadio cuando el oxígeno se reduce al ion óxido O^{2-} por cloruros alcalinos. Tal estudio podría relacionarse con el uso de ácido clorhídrico concentrado como fuente de cloruros.

Se define pO^{2-} como $-\log [O^{2-}]$. Los cationes V^{3+} y V^{2+} , solvatados por Cl^- , no parecen formar óxidos insolubles y el potencial de los pares V^{2+}/V y V^{3+}/V^{2+} no depende del pO^{2-} . Por el contrario, el V(IV) (disuelto en forma de VCl_4 , bastante volátil) puede formar los oxicompuestos VO^{2+} sucesivos, después VO_2 en forma de sal insoluble cuando el valor de pO^{2-} disminuye, por ejemplo, por adición de óxido de sodio; V(V) puede existir en diferentes formas de oxicompuestos. En consecuencia, el potencial del par V(IV)/V(III) decrece con el pO^{2-} en la zona más básica [5].

Al sistema VO^{2+}/V^{3+} en medios altamente concentrados de Cl^- le corresponde un potencial de equilibrio de acuerdo con la siguiente reacción:



De la misma manera, el potencial del par V(V)/V(IV) varía en el mismo sentido, en función del pO^{2-} , pues los oxicomplejos de V(V) se han revelado más estables que los oxicomplejos homólogos de V(IV) y, a valores iguales de pO^{2-} , V(V) está en forma de un oxicomplejo más rico en iones O^{2-} que el V(IV) [5].

La influencia del pO^{2-} sobre los potenciales de equilibrio de los sistemas de vanadio provoca una dismutación del V^{3+} en medio fuertemente básico. Por otra parte, el poder oxidante del V(V) aumenta cuando el pO^{2-} aumenta, de forma que los compuestos de vanadio (V) oxidan al Cl^- a Cl_2 y dejan de existir en presencia de un oxiácido suficientemente fuerte [5].

Se realizó también un estudio sobre los potenciales normales de los sistemas VO_2^+/VO^{2+} , VO^{2+}/V^{3+} y V^{3+}/V^{2+} en mezclas de $H_2O-H_3PO_4$, caracterizando estos sistemas no acuosos mediante potenciometría a intensidad nula sobre el electrodo de platino y por polarografía. El estudio establece que los potenciales normales aparentes de los sistemas dependen del nivel de acidez de la mezcla, de la actividad del agua y de los coeficientes de actividad de las especies; se establecen relaciones donde, además de las actividades de las especies, se considera una

función de acidez, que se interpreta como la evaluación del nivel de acidez de acuerdo con el grado de transformación de un indicador redox; para tal efecto, se utiliza como referencia el sistema electroquímico ferricinio/ferroceno [6].

Los estudios que existen sobre las características electroquímicas de las especies de vanadio en ácido sulfúrico se deben a los análisis polarográficos y voltamperométricos; sin embargo, muy poco se sabe sobre los mecanismos o sobre los efectos que causan los niveles de acidez tan altos y la solvatación de las especies.

1.2.4. Características electroquímicas de las especies de vanadio.

Muchos estudios se han realizado sobre las características electroquímicas de los sistemas redox de vanadio, tanto en disolución acuosa como en disoluciones no acuosas. Sin embargo, a pesar del tiempo y de los esfuerzos por elucidar la electroquímica del vanadio, existen aún muchas dudas, incertidumbre y conjeturas sobre sus características. Esto se debe en parte al número de diferentes estados de oxidación que existen del elemento. A causa de ello, la química redox del vanadio exhibe complejidades que muchos otros elementos no presentan. Debido también a la lentitud de las reacciones de muchas especies de vanadio, muchas observaciones se han realizado en mezclas incompletamente equilibradas, y en diversas ocasiones existen contradicciones entre los estudios realizados.

Los primeros estudios relevantes sobre los potenciales de oxidación-reducción de los pares redox VO_2^+/V^{3+} y V^{3+}/V^{2+} , en manos de Jones y Colvin [7, 8], se realizaron de acuerdo con mediciones de potencial de celda en H_2SO_4 1 M. Tales estudios se basan en compilaciones de datos anteriormente reportados que, a pesar de la carencia de interpretación en algunos casos, permitieron seguir con la caracterización de los potenciales redox de los pares de vanadio, tomando en cuenta como primeras aproximaciones estos valores de potencial.

Bastante información se ha obtenido para el par redox $V(V)/V(IV)$ en medios ácidos fuertes, que permiten asumir de manera lógica que las especies existen como VO_2^+ y VO^{2+} en tales medios. Coryell y Yost [9] obtienen un valor de +1.000 V, obtenido por medio de mediciones potenciométricas, y este valor es el que

predomina en la literatura para este par. Poca información se encuentra reportada sobre mediciones a concentraciones elevadas de ácido.

Jones y Colvin reportan los valores de los potenciales estándar de los pares $V(IV)/V(III)$ y $V(III)/V(II)$, obtenidos mediante mediciones potenciométricas en ácido sulfúrico. Estos datos son mayormente aceptados que cualesquiera otros datos en la literatura. El potencial estándar del par $V(IV)/V(III)$ en ácido sulfúrico, asumiendo que las especies se encuentran como VO^{2+} y V^{3+} , es +0.337 V. Esta determinación es repetida posteriormente, y se llevó a cabo en ácido fosfórico de concentraciones elevadas, encontrándose que el poder oxidante de $V(IV)$ aumenta conforme aumenta la concentración de ácido. Más estudios con otros ácidos altamente concentrados no se reportan ampliamente.

El potencial estándar del par redox $V(III)/V(II)$ en ácido sulfúrico reportado por Jones y Colvin es -0.255 V, dato que es casi idéntico a los valores obtenidos de potencial de media onda polarográfico en ácido sulfúrico y en ácido perclórico.

Los primeros estudios sobre el comportamiento de $V(V)$ y $V(IV)$ realizados utilizando voltametría y polarografía, se llevaron a cabo en medio amoniacal, y se presentan dificultades de interpretación de los polarogramas obtenidos cuando se analiza $V(V)$ en medios ácidos concentrados. Lingane [10] lleva a cabo el primer estudio polarográfico de gran importancia sobre los diferentes estados de oxidación del vanadio, corroborando en algunos casos los datos obtenidos previamente por Jones y Colvin, y desmintiendo en otros casos datos difíciles de conciliar. En esta aproximación, Lingane establece que, tanto en medio ácido como en medio amoniacal, $V(V)$ experimenta una reducción por pasos, primeramente a $V(IV)$ y finalmente a $V(II)$. La reducción de $V(IV)$ a $V(II)$ procede como reacción reversible sobre el electrodo de gota de mercurio, aunque los valores reportados sobre el potencial de media onda parecen ser enmascarados por la reducción del ion hidrógeno. Sin embargo, resultan contradictorias algunas explicaciones sobre el comportamiento de $V(V)$ sobre el electrodo de mercurio, dado que el contacto entre disoluciones ácidas de $V(V)$ y mercurio, conduce a una reacción de oxidación del mercurio. Por lo tanto, existen fallas en la interpretación de los polarogramas obtenidos en estos medios. Cuando se tienen las precauciones necesarias, se pueden observar dos curvas en los polarogramas obtenidos, que corresponden a

la reducción de V(V) a V(IV) y a la reducción global de V(V) a V(II), respectivamente.

Existen datos disponibles sobre el comportamiento de V(III) y V(II) en disoluciones ácidas, aunque tales estudios carecen de información relevante sobre los efectos por el cambio de concentración del ácido. Se pueden encontrar reportes de estudios polarográficos donde se definen curvas aceptables que permiten aproximar el valor del potencial del par V(III) y V(II). Sin embargo, algunos resultados se muestran contradictorios cuando se trabaja con medios ácidos muy fuertes y donde la especie inicial es V(II), pues es bien sabido que esta especie es fácilmente oxidable por el agua misma.

1.3. Métodos de determinación de potenciales estándar de pares redox.

1.3.1. Voltametría y polarografía.

La voltametría es una técnica basada en la relación que existe entre la corriente y el voltaje durante un proceso electroquímico. La base fundamental de la voltametría es que la velocidad de una electrólisis puede cambiar simplemente variando el potencial aplicado a una disolución. En esta técnica, en lugar de monitorear una respuesta de un sistema electroquímico a un pequeño cambio de potencial periódico, se impone al sistema un gran cambio de potencial periódico.

Existen diferentes tipos de voltametría, como la voltametría de barrido lineal y la voltametría cíclica. Para cada uno de estos casos un voltaje o una serie de voltajes se aplican al electrodo y la corriente correspondiente que fluye se registra. La celda electrolítica está compuesta por un electrodo de trabajo, el cual se conecta a un circuito eléctrico. Este electrodo controla el flujo de corriente en la medición electroquímica, y generalmente está hecho de un metal inerte, como oro o platino. Para cerrar el circuito, se utiliza un contraelectrodo y un electrodo de referencia.

En la voltametría de barrido lineal se emplea un intervalo de potencial fijo, el cual se escanea desde un límite inicial a un límite final, a una velocidad constante, y se monitorea la corriente; un voltamograma de barrido lineal es entonces un gráfico de corriente contra el potencial (dependiente del tiempo). Las características de un voltamograma de barrido lineal dependen de un número de factores, entre ellos la velocidad de la transferencia de electrones, la reactividad química de las especies electroactivas y la velocidad de barrido del potencial.

El disolvente que se necesita para la medición electroquímica debe tener una constante dieléctrica grande, tal como el agua o el acetonitrilo, para permitir la disolución del electrolito y el paso de corriente. Es necesario contar con un electrolito soporte, es decir, una sal electroquímicamente inerte que permita el paso de corriente. El reactivo a estudiar debe tener una concentración alrededor de 10^{-3} M.

Usualmente, la eliminación de O_2 es necesaria para prevenir las corrientes debidas a la reducción de O_2 , que pueden interferir con la respuesta del sistema electroquímico de estudio. La configuración estándar de la celda consiste en tres electrodos inmersos en un electrolito: el electrodo de trabajo, el contraelectrodo y un electrodo de referencia. El potencial en el electrodo de trabajo se controla y monitorea con respecto al electrodo de referencia por vía del potencióstato [11].

La voltametría llevada a cabo usando un electrodo de gota de mercurio se llama *polarografía*. El electrodo de gota de mercurio consta de un tubo de vidrio capilar, normalmente de 8 cm de largo, 6 mm de diámetro y con un orificio interno de 0.05 a 0.1 mm, conectado a un depósito de mercurio. La frecuencia de gotas, que típicamente es de una gota cada segundo, se controla elevando o disminuyendo la altura entre el capilar y el depósito o electrónicamente [12].

Para asegurar que la corriente que pasa a través de este electrodo sea debida a la composición de la solución, en la cual se encuentra inmerso un segundo electrodo, éste tiene que ser indiferente, no polarizable y de un potencial constante. Entonces, la corriente se mide entre el electrodo de mercurio y el contraelectrodo (muy frecuentemente de platino). La medición del voltaje se lleva entre el electrodo de trabajo de mercurio y un electrodo de referencia, generalmente el electrodo saturado de calomel [13]. Después de medir la corriente y el voltaje, se desprende la gota mecánicamente. Luego se forma una nueva gota y se hace la siguiente medida.

Se utiliza un electrodo de gota de mercurio porque la superficie de mercurio, constantemente renovada, tiene un comportamiento reproducible de corriente-potencial. Con cualquier otro electrodo de trabajo, como platino, la corriente depende del estado de la superficie del electrodo, y por consiguiente de su historia anterior. Otra razón para usarlo es que puede operar a potenciales más negativos que la mayoría de otros electrodos. El gran sobrepotencial que tiene la reducción de H^+ en la superficie de mercurio implica que el H^+ no se reduce y, por tanto, no interfiere en muchas reducciones [13].

La inmensa mayoría de las reacciones estudiadas con un electrodo de gota de mercurio son reducciones. En una superficie de platino, la reducción del disolvente compite con la reducción de muchos analitos, especialmente en disolución ácida. En disoluciones neutras o básicas, incluso los cationes de metales alcalinos se reducen más fácilmente que H^+ , a pesar de tener potenciales estándar menores. Este fenómeno se debe en parte al sobrepotencial de la reducción de H^+ , y en parte a que la reducción de un metal para formar una amalgama de mercurio está más favorecida que su reducción a estado sólido [13].

El mercurio no es adecuado para estudiar reacciones de oxidación, porque el Hg mismo se oxida con facilidad. En un medio no complejante, el Hg se oxida aproximadamente a +0.250 V respecto al electrodo saturado de calomel. Si la concentración de Cl^- es de 1 M, el Hg se oxida alrededor de 0 V, porque Hg se estabiliza por la formación de complejos con Cl^- [13].



Para estudiar las reacciones de oxidación por voltametría se utilizan como electrodos de trabajo, en los disolventes apropiados, Pt, Au o C, que suministran un amplio intervalo de potenciales redox posibles [13].

La representación de la corriente frente al potencial, en polarografía, se llama *polarograma*. La figura 2 muestra la reducción de Cd^{2+} registrada usando un electrodo de gota de mercurio. En este caso, a -0.300 V sólo circula una pequeña corriente residual, mientras que a -0.600 V comienza la reducción del Cd^{2+} , y aumenta la corriente. El Cd^{2+} reducido se disuelve en el Hg formando una amalgama. Después de una brusca subida de corriente, se origina una polarización de concentración: la corriente queda limitada por la velocidad con que se difunden los iones Cd^{2+} desde el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo. El valor de la corriente de difusión es proporcional a la concentración de Cd^{2+} , lo que constituye un principio de análisis cuantitativo [13].

La curva superior en la figura 2 se llama *onda polarográfica*. Alrededor de -1.200 V, comienza la reducción de H^+ , y la curva sube bruscamente de nuevo.

Cerca de 0 V, la oxidación del electrodo de Hg produce una corriente positiva. Por convenio, una corriente positiva significa que el electrodo de trabajo actúa como ánodo, y una corriente negativa significa que el electrodo de trabajo actúa como cátodo [13]. Las oscilaciones que se observan en las señales del polarograma se deben al crecimiento y caída de la gota de mercurio. Cada vez que empieza a formarse una gota, la superficie del Hg es pequeña, y consecuentemente la corriente también es pequeña.

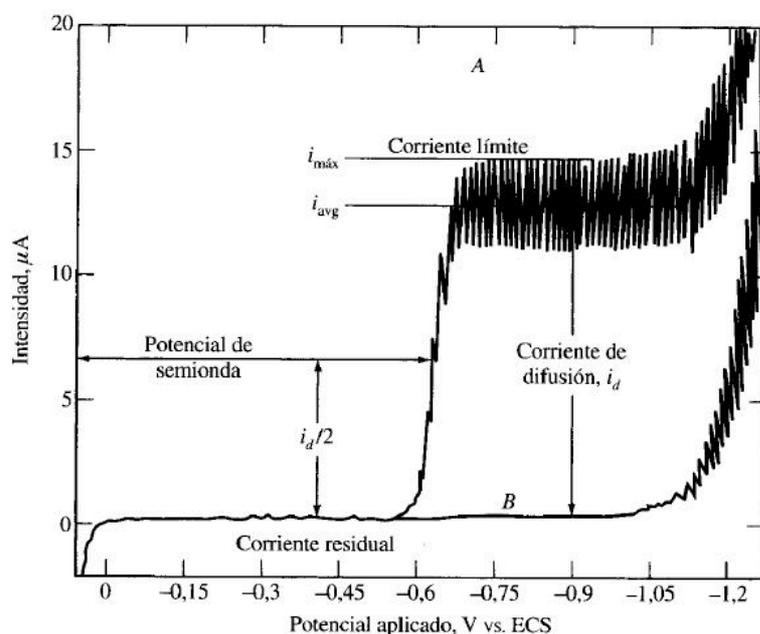


Figura 2. Polarograma de corriente directa. (A) Cd^{2+} 0.005 M en HCl 1 M. (Reproducción parcial de Harris, 2001).

Las dos reacciones más frecuentes en el electrodo de gota de mercurio son la reducción de un ion formando una amalgama o la reducción de un ion soluble a otro ion soluble. Si las reacciones son reversibles, la ecuación que relaciona la corriente y el potencial es:

$$E = E_{1/2} - \frac{0.059}{n} \log \frac{i}{i_d - i}$$

Donde I es la corriente registrada debido a la reacción de interés e I_d es la corriente de difusión, que es la medida en el extremo superior de cada oscilación en el polarograma, y está dada por la ecuación de Ilkovic. $E_{1/2}$ es el potencial de media onda, que es el potencial cuando la corriente registrada es igual a un medio de la corriente de difusión (corregida por la corriente residual) [13].

Mediante una interpretación termodinámica se puede aproximar la relación entre $E_{1/2}$ y E° , dado que el cociente del término logarítmico de una ecuación del potencial de media onda, que relaciona los coeficientes de actividad de las especies reducidas y oxidadas (φ_{red} y φ_{ox}) con sus coeficientes de difusión (D_{red} y D_{ox}), es próximo a 1, y se estima así una aproximación al potencial estándar del par redox:

$$E = E_{1/2} - \frac{0.059}{n} \log \frac{\varphi_{red} D_{ox}^{1/2}}{\varphi_{ox} D_{red}^{1/2}}$$

$$E^\circ \approx E_{1/2}$$

1.3.2. Potenciometría.

La potenciometría es el campo de la química electroanalítica en el cual se mide el potencial bajo condiciones donde no hay flujo de corriente. Hay dos maneras de trabajar en potenciometría: potenciometría directa y titulaciones potenciométricas. El potencial puede ser utilizado para determinar analíticamente una cantidad de interés, generalmente la concentración de algún componente de la disolución (analito). El potencial que se desarrolla en la celda electroquímica, cuando se introduce en la disolución un electrodo, es el resultado de un cambio de energía libre que ocurriría si el fenómeno químico procediera hasta que la condición de equilibrio se hubiera alcanzado. Puesto que el electrodo responde directamente al analito, el electrodo se llama *electrodo indicador*. Un electrodo que mantiene un potencial constante se llama *electrodo de referencia*. El voltaje de la celda es la diferencia de potencial del electrodo indicador que responde a la actividad del analito y al potencial constante del electrodo de referencia [13].

El electrodo saturado de calomel es un electrodo de referencia que se basa en la siguiente reacción:



La reacción anterior tiene un potencial estándar de +0.268 V cuando KCl es 1 M, pero si se satura la celda en KCl a 25 °C, la actividad del Cl^- es tal que el potencial se reduce a +0.241 V. De ahí proviene su nombre. La ventaja de usar una disolución saturada de KCl es que la concentración de Cl^- no varía si se evapora algo del líquido [13]. Para realizar una conversión entre un electrodo de referencia al electrodo estándar de hidrógeno, sólo basta posicionar el valor obtenido con el electrodo de referencia y añadirle el valor de éste sobre la escala del electrodo estándar de hidrógeno.

La potenciometría directa consiste en la determinación de la actividad de una especie de forma directa, a través de la medida del potencial eléctrico. Estas medidas se pueden utilizar cuando existe un electrodo indicador de la especie en la disolución de estudio. La técnica es simple, y requiere sólo de la comparación del potencial del electrodo indicador en una disolución problema con el potencial que se obtiene cuando se sumerge el mismo electrodo en una disolución patrón. Sin embargo, este tipo de determinación está limitada a la medida de potenciales de equilibrio de sistemas rápidos, a los que puede aplicarse la ecuación de Nernst.

Por su parte, el potencial de un electrodo indicador adecuado puede utilizarse en forma muy conveniente para establecer el punto de equivalencia en una titulación, lo que se denomina una titulación potenciométrica, que aporta una información diferente a la de una medida potenciométrica directa. El punto final potenciométrico puede utilizarse en muchas circunstancias y proporciona datos intrínsecamente más precisos que los que se obtendrían con la misma técnica empleando indicadores redox. Utilizando las reacciones que describen el potencial de la disolución que se está titulando, antes y después del punto de equivalencia, se puede aproximar el valor del potencial estándar tanto del par de la especie titulada como de la especie titulante.

En el punto en que el volumen de reactivo titulante adicionado es la mitad del volumen de equivalencia, el potencial de la disolución será igual al potencial estándar del par redox del analito. El potencial de la disolución puede calcularse con la ecuación de Nernst del par redox del analito, pues tiene la ventaja de que la relación entre las concentraciones de la forma reducida y oxidada del analito puede calcularse a partir de la estequiometría de la reacción y de los volúmenes y concentraciones del analito y del reactivo titulante.

De la misma manera, cuando el volumen de reactivo titulante adicionado es el doble del volumen de equivalencia, el potencial de la disolución será el potencial estándar del par redox de la especie titulante.

Esto se cumple cuando la concentración de la especie reducida del analito es la misma que la concentración de la especie oxidada y cuando la estequiometría de la reacción es 1:1.

1.4. Estudio teórico sobre la reactividad del vanadio con diferentes especies químicas.

1.4.1. Distribución de especies de vanadio en función del potencial.

De acuerdo con los potenciales estándar de los pares iónicos de vanadio reportados en la literatura a 25 °C, se puede establecer un diagrama de distribución de dichas especies en función del potencial a 25 °C, que se representa en el diagrama 3. Se puede definir un Φ para cada especie como la fracción de vanadio que se encuentra en esa forma. Entonces, se define como:

Fracción de vanadio en la forma VO_2^+ :

$$\Phi_{V(V)} = \frac{[VO_2^+]}{[VO_2^+] + [VO^{2+}] + [V^{3+}] + [V^{2+}]}$$

$$\Phi_{V(V)} = \frac{[VO_2^+]}{[V_{TOTAL}]}$$

Siendo $[V_{TOTAL}]$ la concentración total de todas las especies de vanadio que existen en la disolución. A partir de las ecuaciones de Nernst para las semireacciones de óxido-reducción de las especies de vanadio, se demuestra que $\Phi_{V(V)}$ está dada por:

$$\Phi_{V(V)} = \frac{1}{\frac{1}{10^{\frac{3E - 1.082}{0.06}}} + \frac{1}{10^{\frac{2E - 1.337}{0.06}}} + \frac{1}{10^{\frac{E - 1.000}{0.06}}} + 1}$$

Se puede observar la distribución de los valores de $\Phi_{V(V)}$, $\Phi_{V(IV)}$, $\Phi_{V(III)}$ y $\Phi_{V(II)}$ en el diagrama 3, dependiendo del potencial, en un intervalo de -1 a 2 V. Las expresiones de $\Phi_{V(IV)}$, $\Phi_{V(III)}$ y $\Phi_{V(II)}$ se obtienen de la misma manera que $\Phi_{V(V)}$.

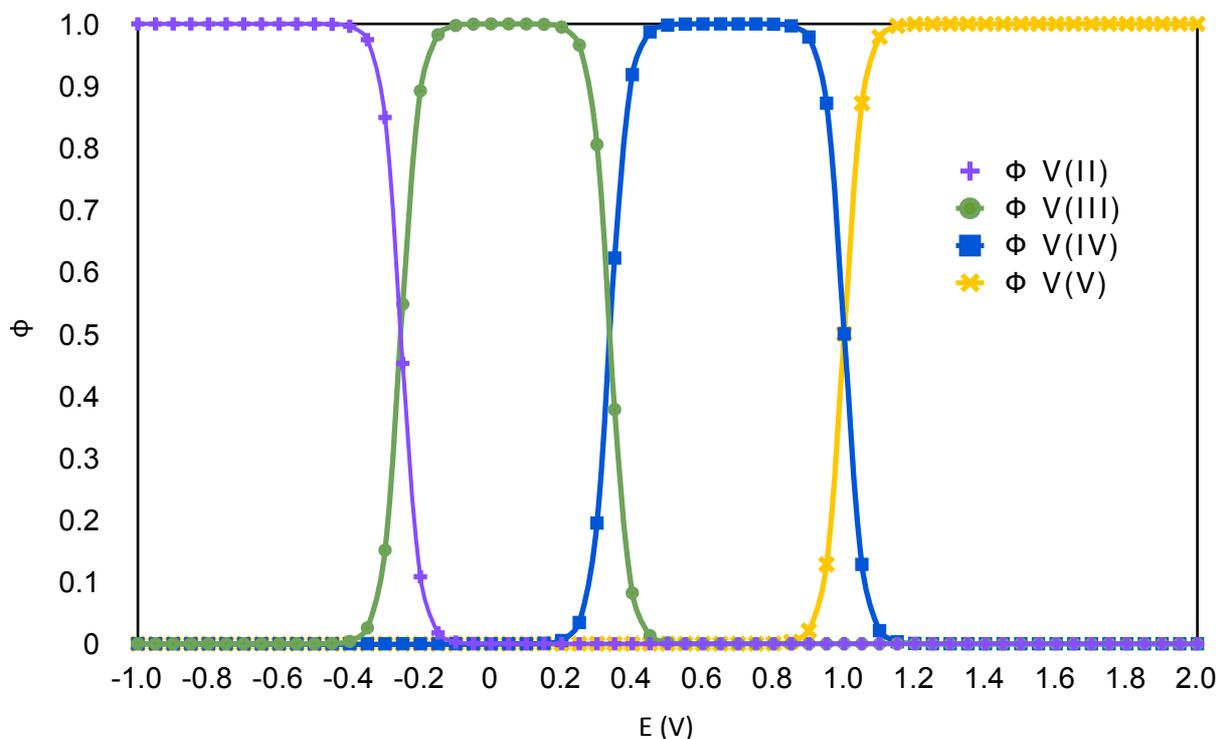


Diagrama 3. Diagrama de distribución de especies de vanadio en función del potencial eléctrico.

Este diagrama es congruente con la relación de estabilidad de los iones de vanadio en medio acuoso que se observa en el diagrama de Pourbaix (Diagrama 2).

1.4.2. Reacciones de óxido-reducción de las especies de vanadio con potenciales reductores y oxidantes químicos.

La química del vanadio es sumamente compleja debido a los diferentes estados de oxidación del elemento y a sus formas iónicas, tanto en disolución acuosa como en disolución no acuosa. Sin embargo, teóricamente se pueden establecer diversas reacciones químicas entre las especies de vanadio y diferentes especies químicas. A causa de la variación entre los potenciales de las especies de vanadio en la

escala de potencial, se pueden llevar a cabo múltiples reacciones, tanto de oxidación como de reducción, con potenciales oxidantes y reductores.

Se ha demostrado ampliamente que el uso de zinc amalgamado como agente reductor conlleva a la reducción de V(V) hasta V(II) en presencia de ácido moderadamente concentrado. Otros reductores de V(V) son Sn(0), Fe(II), NO_2^- y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Las propias especies de vanadio pueden interaccionar entre sí para dar lugar a reacciones de oxidación y reducción. A continuación se presenta una lista de posibles agentes reductores y oxidantes de especies de vanadio fácilmente disponibles:

Tabla 1. Agentes oxidantes y reductores químicos de las especies de vanadio en disolución [14].

Especie química	Par redox	Agente	Potencial del par redox a 25 °C y 1 atm (V)	Especie inicial de vanadio	Especie final de vanadio
MnO_4^-	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	Oxidante	1.507	V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+}	VO_2^+
NO_2^-	$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$	Reductor	0.934	VO_2^+	VO^{2+}
Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	Reductor	0.771	VO_2^+	VO^{2+}
Sn^0	$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$	Reductor	-0.138	VO^{2+} , VO_2^+	V^{3+}
H_2O_2	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	Reductor	-0.146	VO^{2+} , VO_2^+	V^{3+}
Fe^0	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$	Reductor	-0.447	V^{3+} , VO^{2+} , VO_2^+	V^{2+}
Zn^0	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$	Reductor	-0.762	V^{3+} , VO^{2+} , VO_2^+	V^{2+}

A condiciones estándar de temperatura y presión, las reacciones entre las especies iónicas de vanadio y diferentes agentes oxidantes y reductores son favorables por termodinámica a pH 0, como lo indican los valores de potencial estándar reportados en la tabla anterior. Sin embargo, la rapidez de tales reacciones puede ser determinante para reconsiderar el uso de tales agentes en el estudio de las especies en disolución de vanadio.

Fe(II) es inestable con respecto a la oxidación a Fe(III) en presencia de aire y de muchos otros agentes oxidantes. La velocidad de la oxidación por el aire es baja en medios ácidos, aunque su estabilidad termodinámica y cinética disminuye en medios básicos [15].

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se desarrollan las metodologías experimentales llevadas a cabo en el estudio: el tratamiento cualitativo de las especies de vanadio en disolución, las técnicas electroquímicas de determinación de los potenciales redox y el tratamiento de la problemática de las fuentes de vanadio.

2.1. Preparación de las disoluciones y síntesis de los reactivos.

2.1.1. Preparación de disoluciones de V(V) a partir de metavanadato de amonio (NH_4VO_3).

La batería redox de vanadio emplea los pares redox V(III)/V(II) y V(V)/V(IV) en H_2SO_4 para las soluciones de electrolitos de las mitades negativa y positiva de la celda, respectivamente. Comercialmente, la fuente de vanadio disponible para la preparación de los electrolitos es pentóxido de vanadio (V_2O_5), que se reduce químicamente o electroquímicamente para la obtención de las diferentes especies.

Otra fuente de vanadio disponible comercialmente para la preparación de disoluciones de V(V) y su posterior reducción, es metavanadato de amonio (NH_4VO_3). Su costo es ligeramente más elevado que el del V_2O_5 , y aunque su solubilidad en agua es casi nula, se puede lograr su disolución en medio básico concentrado, y mediante la adición posterior de un medio ácido concentrado se obtiene la especie VO_2^+ .



Las disoluciones de vanadio utilizadas en este estudio parten de una disolución patrón de V(V) preparada a partir de NH_4VO_3 . Se disolvió 1.8153 g de NH_4VO_3 en 30 mL de hidróxido de sodio (NaOH) 2 M. En constante agitación se añadió rápidamente 100 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1 M. La disolución resultante, de color amarillo, se transfirió a un matraz volumétrico de 250 mL y se llevó al aforo con agua destilada. La concentración de V(V) en la disolución es 0.062 M. Las disoluciones patrón de V(V) procedentes se preparan de la misma manera.

2.1.2. Síntesis de V(II).

La fuente de V(II) disponible para su utilización en las baterías redox de vanadio es VCl_2 , compuesto que es excesivamente caro para ser económicamente redituable. Se sintetizó V(II) a partir de V(V) por reducción con zinc amalgamado de acuerdo con el siguiente procedimiento.

2.1.2.1. Preparación de zinc amalgamado.

Se colocaron 1.9984 g gramos de zinc metálico en un matraz de bola de 50 mL y se lavó el metal tres veces con 5 mL de HCl diluido caliente. Al zinc recién lavado se le añadió 0.2808 g de $HgCl_2$, 0.2 mL de HCl concentrado y 3 mL de agua. La mezcla se agitó durante 20 minutos y después de este periodo de tiempo se decantó la disolución acuosa. El zinc amalgamado se lavó una vez con agua destilada y se cubrió con HCl diluido. La amalgamación aumenta el sobrevoltaje de reducción de los iones H^+ en la superficie del zinc, de manera que no se pierde zinc por reacción con el ácido. La cantidad de zinc amalgamado se preparó en exceso para asegurar sucesivas reacciones de reducción de una disolución de hasta 0.062 M de V(V).

2.1.2.2. Reducción química de V(V) a V(II) utilizando zinc amalgamado en H_2SO_4 y HCl.

Se llevó a cabo la reducción a V(II) de diferentes fuentes de vanadio. Se tomaron 50 mL de una disolución 0.062 M de V(V) y se le agregó 1.5 g de zinc amalgamado. La disolución se agitó hasta que la disolución mantuvo su color púrpura y hasta que el potencial de la disolución permaneció constante.

La reacción entre zinc amalgamado y V(V), en forma de VO_2^+ en medios altamente ácidos, tiene una cinética bastante favorable; únicamente se aseguró que se llevara a cabo la reducción total hasta la especie V^{2+} al no observar más un cambio en el potencial. Tal registro se llevó a cabo mediante el potenciómetro Orion Research modelo 701A.

2.1.3. Síntesis de $V_2(SO_4)_3$ como fuente de V(III).

La fuente de V(III) utilizada en las determinaciones del potencial estándar del par V(III)/V(II) es, generalmente, $V_2(SO_4)_3$. Jones y Colvin [7] reportan la síntesis de la sal decahidratada a partir de una reducción por pasos de V(V), utilizando como fuente de vanadio V_2O_5 y como reductor SO_2 . A pesar de tener una gran solubilidad en agua, dicha síntesis presenta dificultades en el procedimiento experimental. Por su parte, Claunch y Jones [16] proponen la síntesis del compuesto anhidro a partir de V_2O_5 , usando azufre elemental en ácido sulfúrico como reductor. La complicación para el uso del compuesto sintetizado a partir de esta metodología es su baja solubilidad en agua y su nula solubilidad en medios ácidos concentrados. Por lo tanto, en esta investigación se ha realizado una síntesis alternativa de la sal mediante el método de Zatkan y Kratochvíl [17] con algunas modificaciones. El compuesto obtenido en esta síntesis, supone una solubilidad mayor en medios ácidos que se estudió posteriormente.



Se realizaron ligeras modificaciones a la metodología de Claunch y Jones para la síntesis de $V_2(SO_4)_3$. Se pesaron 3.6392 g (0.02 mol) de V_2O_5 grado reactivo y 0.9702 g (0.03 mol) de azufre elemental y en constante agitación se añadieron a 45 mL de H_2SO_4 concentrado (98 %) en un matraz de bola de tres bocas de 50 mL equipado con un termómetro, un agitador magnético y un condensador. Una de las bocas laterales del matraz permaneció cerrada. La mezcla permaneció en constante agitación por 48 horas, y se centrifugó el producto de color amarillo, dado que la consistencia dura y pegajosa del producto dificultan su filtración. Después de la centrifugación, el sólido se lavó con 20 mL de H_2SO_4 9 M y posteriormente con 20 mL de agua. El compuesto se dejó secar por una hora. El exceso de azufre se removió suspendiendo el compuesto en una mezcla de 10 mL de etanol-agua 50:50 y 10 mL de CS_2 , agitando vigorosamente por una hora. Nuevamente se centrifugó el compuesto y se lavó con tres porciones

sucesivas de 10 mL de CS₂, etanol y éter etílico. El compuesto se dejó secar al aire por 3 horas, y posteriormente en un horno a 120 °C por 48 horas.

Para estimar el contenido de vanadio en el compuesto sintetizado, se sometió la muestra a un tratamiento por ignición a 720 °C en una mufla, provocando con este procedimiento la formación de V₂O₅, para obtener el contenido de vanadio en el compuesto.

Se realizaron pruebas de solubilidad cualitativas del compuesto sintetizado en ácido sulfúrico y en ácido clorhídrico, a concentraciones 1 y 5 M.

2.1.4. Preparación de una disolución de Fe(II) a partir de sulfato de amonio ferroso ((NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O).

El uso de Fe(II) para la reducción de V(V) a V(IV) se debe a la rápida cinética de la reacción más que por la diferencia de potencial entre ambos pares redox. Adicionalmente, la facilidad de uso del sulfato de amonio ferroso, hace la determinación más accesible.

Se pesaron 6.12 g de (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O y se disolvió, en constante agitación, en 100 mL de agua. Después de unos minutos en agitación, se transfirió la disolución a un matraz de 250 mL, donde se llevó al aforo. La disolución tiene un color azul turquesa tenue.

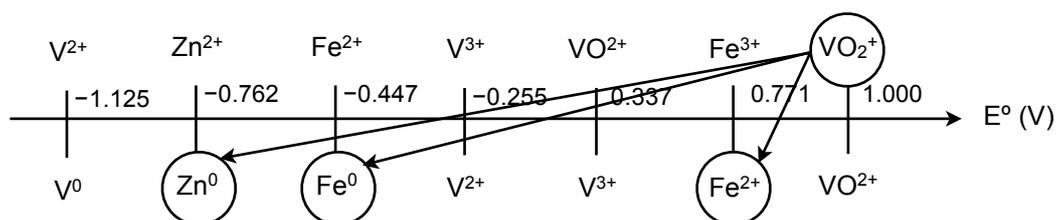
A pesar de la gran solubilidad del sulfato ferroso (FeSO₄), se utiliza sulfato de amonio ferroso en lugar de FeSO₄, dado que es altamente soluble en agua y que tiene una gran resistencia a la oxidación por el aire, debido a la presencia de iones de amonio ácidos. En ocasiones es necesario estandarizar las disoluciones de sulfato de amonio ferroso; sin embargo, para los objetivos de este estudio, se procedió a la preparación de las disoluciones sin posterior estandarización.

Así mismo, para prevenir la hidrólisis, las disoluciones de sulfato de amonio ferroso se preparan mejor en 0.1 M de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. Sin embargo, para tener mayor control sobre la concentración de iones H⁺ en el medio de reacción, se prepararon las disoluciones sin la adición de ácido alguno. Las disoluciones fueron preparadas al momento de las determinaciones, pues la estabilidad de las disoluciones es baja.

2.2. Estudio cualitativo de la reactividad de las especies de vanadio en disolución acuosa.

2.2.1. Determinación de la rapidez aparente de la reducción química de V(V) utilizando Fe(0), Fe(II) y Zn(0).

A partir de la relación termodinámica entre los pares redox, se establece que posibles reductores de V(V) son Fe(0), Fe(II) y Zn(0), entre muchos otros.



Para determinar la viabilidad de uso de los reductores, se realizó una prueba cualitativa para determinar la rapidez aparente de las reacciones con cada uno de los reductores propuestos. Sin embargo, no se determinó la cinética de las reacciones. A partir de la disolución de V(V) preparada anteriormente, se procede al estudio cualitativo de la reacción de reducción de V(V) a los diferentes estados de oxidación en disolución acuosa. Para tal propósito, se emplearon como reductores químicos Fe(0), Fe(II) y Zn(0). Tanto el hierro como el zinc metálico se utilizaron en granalla, mientras que la fuente de Fe(II) es sulfato doble de hierro y amonio hexahidratado (llamado también sal de Mohr o sulfato de amonio ferroso; en este escrito se referirá al compuesto como sulfato de amonio ferroso).

Se determinó el potencial de la disolución a través del tiempo de reacción, así como los cambios de color que se observan debido a las especies en disolución. Todas las disoluciones de V(V) se prepararon a una concentración 0.4 M de H_2SO_4 . Se pesaron 0.2030 g de Zn, 0.0905 g de Fe y 1.2239 g de $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, y se añadieron, respectivamente, a 50 mL de una disolución de V(V) 0.062 M. En agitación constante, se midió el potencial a través del tiempo de las disoluciones con respecto al electrodo saturado de calomel, hasta que el potencial se mantuvo constante. El monitoreo se llevó a cabo mediante el potenciómetro Orion Research modelo 701A.

2.3. Determinación de los potenciales redox de los sistemas V(V)/V(IV) y V(III)/V(II).

2.3.1. Estudios polarográficos.

El estudio de los sistemas se ha trazado mediante las bases electroquímicas de éstos. Así, se han realizado estudios de polarografía de los sistemas usando como medios H_2SO_4 y HCl . Se obtuvieron los polarogramas de disoluciones de V(V) 6.2×10^{-4} M a 0.5, 1 y 2.5 M de H_2SO_4 y HCl utilizando un analizador polarográfico marca EG&G modelo 174A, y se registraron las curvas utilizando un registrador acoplado al analizador marca EG&G modelo RE0074 X-Y. La disposición de la celda se muestra en la Figura 3, donde se observa el montaje del electrodo de gota de mercurio, el cual actúa como electrodo de trabajo; se utilizó como electrodo auxiliar un electrodo de platino y como electrodo de referencia un electrodo saturado de calomel.

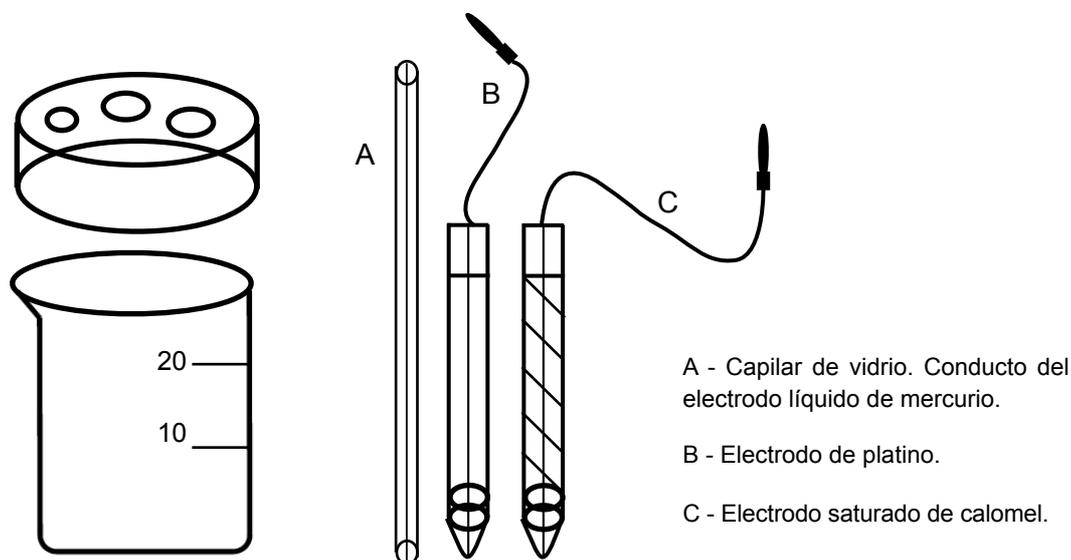


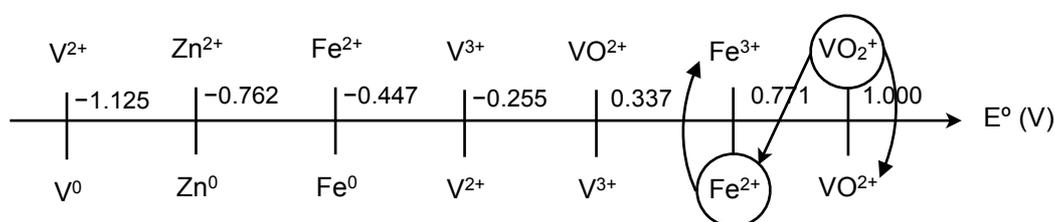
Figura 3. Disposición de la celda utilizada en las determinaciones por voltametría y por polarografía.

2.3.2. Estudio de las características de las especies sobre el electrodo estático de grafito.

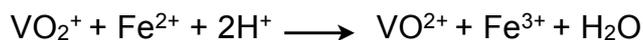
Se obtuvieron los voltamperogramas de una disolución de V(V) 6.2×10^{-4} M a 0.5, 1 y 2.5 M de HCl utilizando el analizador polarográfico mencionado anteriormente. La disposición de la celda para este estudio es similar a la utilizada para el estudio con el electrodo de gota de mercurio, siendo la única diferencia el electrodo de estático grafito, que actúa como electrodo de trabajo. El electrodo de grafito utilizado es una barra de 8 cm de longitud y 0.6 cm de diámetro de grafito comercial. No se dio tratamiento previo al electrodo. Se utilizó como electrodo auxiliar un electrodo de platino y como electrodo de referencia un electrodo saturado de calomel.

2.3.3. Determinación de los potenciales redox por titulación potenciométrica de V(V) con Fe(II) a diferentes concentraciones de H₂SO₄ y HCl.

Para la determinación del potencial estándar del par V(V)/V(IV) se establece la relación termodinámica entre posibles reductores cuyo potencial sea superior al potencial estándar de los pares V(IV)/V(III) y V(III)/V(II), respectivamente. De acuerdo con la termodinámica, y con el estudio cualitativo previamente realizado, se observa que la reacción entre V(V) y Fe(II) es favorable, tanto por termodinámica como por cinética. La reacción procede hasta la reducción a V(IV), dado que el potencial del sistema Fe(III)/Fe(II) es superior al del sistema V(III)/V(II).



Así, se realizaron titulaciones de V(V) con Fe(II) a diferentes concentraciones de H₂SO₄ y HCl. La reacción global de titulación es:



A partir de una disolución patrón de V(V) 0.062 M, se preparó una disolución de concentración 0.0246 M. Se tomó una alícuota de 100 mL de la disolución patrón y se transfirió a un matraz de 250 mL, llevándose al aforo. A partir de esta nueva disolución se tomaron alícuotas de 50 mL para las titulaciones, a las cuales se les ajustó la concentración deseada de H₂SO₄ y HCl. Las concentraciones utilizadas de H₂SO₄ son 0.0996 M, 0.4997 M, 0.9660 M, 2.5002 M y 4.9980 M y las concentraciones en HCl son 0.4951 M, 0.7079 M, 0.9965 M y 2.4884 M.

Aproximadamente 20 mL de la disolución de Fe(II) 0.062 M fueron necesarios para las titulaciones. El monitoreo de las titulaciones se llevó a cabo mediante el potenciómetro Orion Research modelo 701A, con respecto al electrodo saturado de calomel.

2.3.4. Estudio del efecto de los aniones SO₄²⁻ y Cl⁻ sobre el potencial del sistema V(V)/V(IV).

Para establecer si las diferencias obtenidas en los valores de potencial estándar determinadas en cada medio se deben al nivel de acidez de cada disolución o a los aniones proporcionados por los ácidos utilizados, se estudió el efecto de los aniones proporcionados por los ácidos sobre el potencial de las disoluciones de V(V), y se compararon tales valores con los determinados previamente. A dos disoluciones de V(V) en H₂SO₄ y HCl, en concentraciones 0.4997 M y 0.4951 M, respectivamente, se les adicionó la cantidad necesaria del anión común para alcanzar una concentración de anión 5 veces mayor a la proporcionada por el ácido. Se utilizó Na₂SO₄ y KCl, respectivamente, como fuente de los aniones. Se pesaron 14.2534 g de Na₂SO₄ y 7.4684 g de KCl; se adicionaron las sales a las disoluciones correspondientes, y después de 10 minutos de agitación, se procedió a la titulación de las disoluciones con una disolución de Fe(II) 0.062 M, como se establece anteriormente.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos en el estudio de los sistemas de vanadio por polarografía y voltamperometría. Se presentan los valores de los potenciales redox de los sistemas V(V)/V(IV) y V(III)/V(II) en los medios ácidos utilizados, obtenidos mediante determinaciones potenciométricas.

3.1. Estudio cualitativo de la reactividad de las especies de vanadio en disolución acuosa.

3.1.1. Determinación de la rapidez aparente de la reducción química de V(V) utilizando Fe(0), Fe(II) y Zn(0).

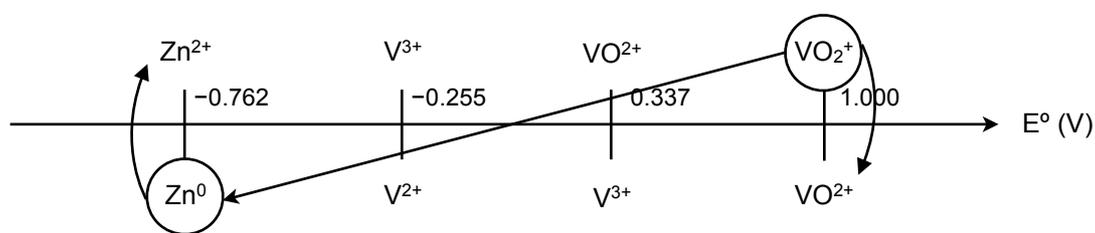
El estudio cualitativo sobre el comportamiento de las reacciones de reducción de V(V) con diferentes agentes reductores, sirve como preámbulo para la determinación de los potenciales redox de los pares V(V)/V(IV) y V(III)/V(II), pues permite observar el proceder de las reacciones a través del tiempo, así como definir ciertos detalles sobre las especies en disolución estudiadas.

Los reductores utilizados para este estudio cualitativo, y en lo sucesivo para la determinación de los potenciales redox de los pares V(V)/V(IV) y V(III)/V(II), se eligieron por diferentes razones, entre ellas la disponibilidad de los reactivos y el conocimiento sobre su poder como agentes reductores.

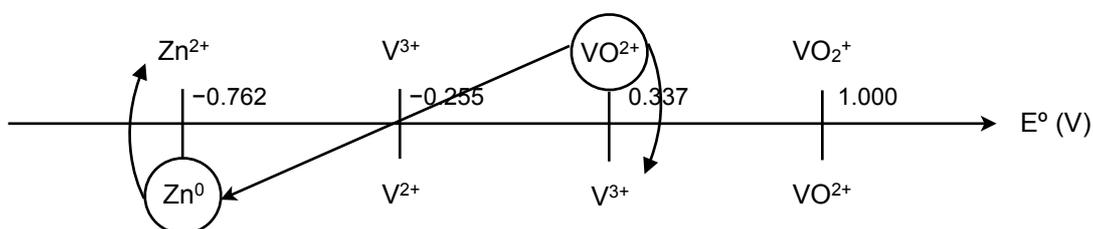
3.1.1.1. Reducción con Zn(0).

De acuerdo con los datos termodinámicos de los pares redox de vanadio y del par redox Zn^{2+}/Zn , cuyo potencial estándar es -0.762 V, se pueden asumir las siguientes reacciones espontáneas sucesivas de reducción de las especies de vanadio, considerando un exceso de Zn:

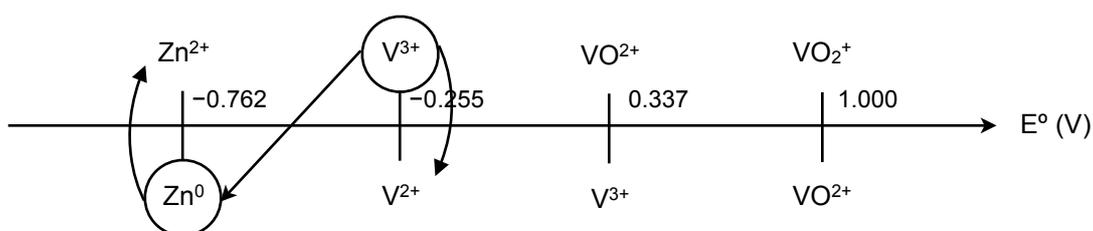
Reducción de V(V) a V(IV) en presencia de Zn metálico como agente reductor:



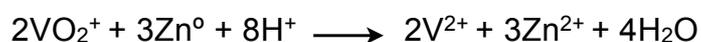
Reducción de V(IV) a V(III) en presencia de Zn metálico como agente reductor:



Reducción de V(III) a V(II) en presencia de Zn metálico como agente reductor:



La reacción global de reducción llevada a cabo, en condiciones estándar y a pH 0, entre V(V) y Zn⁰ en presencia de ácido se encuentra determinada por la termodinámica como una reacción espontánea.



Los potenciales estándar de ambos pares involucrados son -0.762 V y +1.000 V, para Zn²⁺/Zn y V(V)/V(IV), respectivamente. En el diagrama 4 se presentan los valores de potencial obtenidos en función del tiempo y los colores observados durante la reducción del V(V) con Zn(0).

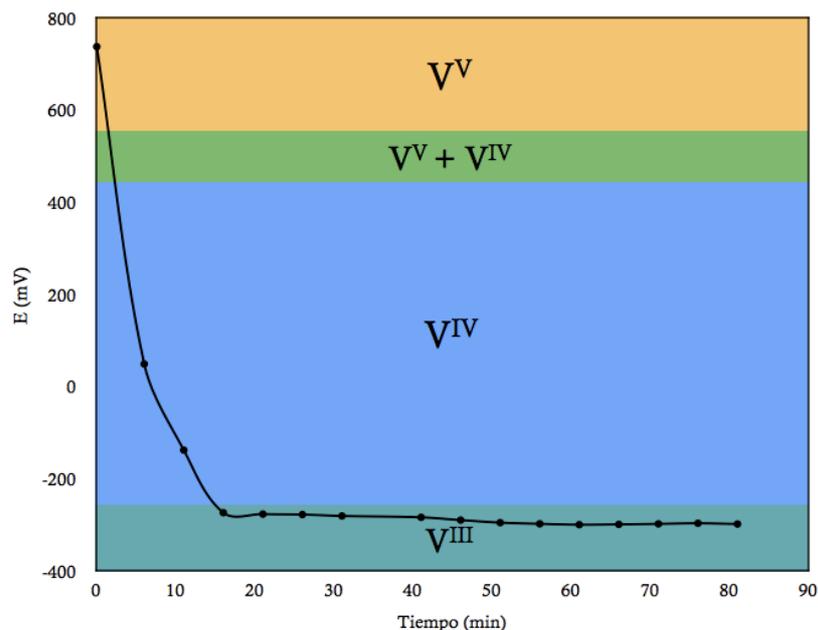


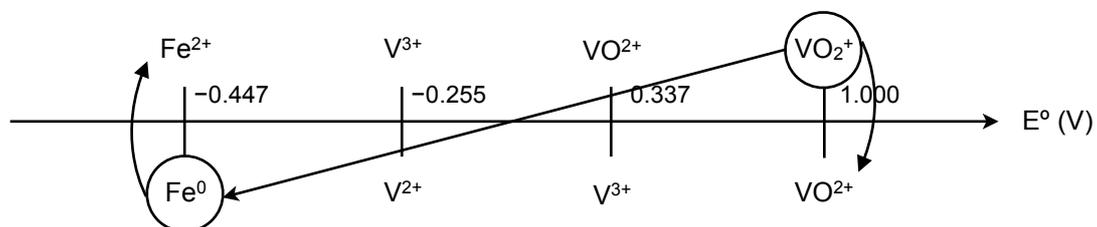
Diagrama 4. Reacción de reducción de las especies de vanadio con Zn metálico en H_2SO_4 1 M. Las zonas coloridas denotan la coloración de las disoluciones en un intervalo aproximado de potencial.

El estudio cualitativo demuestra que a pesar de la diferencia de potencial favorable entre los pares redox asociados a las especies involucradas en las reacciones sucesivas, la barrera cinética en la reducción de V(III) a V(II) es demasiado grande, lo cual impide la observación de la especie V^{2+} , y tampoco se registra el dominio de potencial donde esta especie prevalece. Más adelante se observará que la reacción de reducción con Zn es favorable si se utiliza como amalgama.

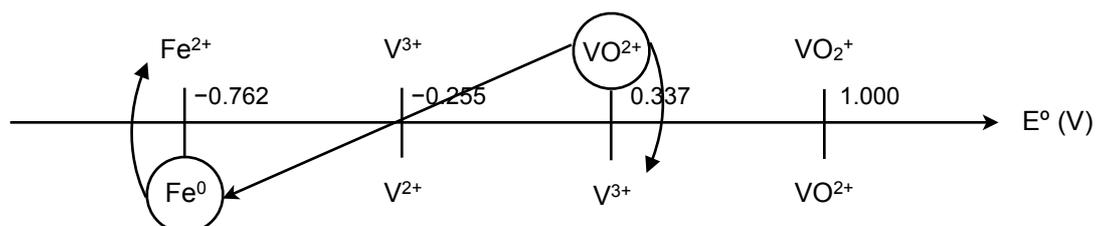
3.1.1.2. Reducción con Fe(0).

Al igual que con el zinc, de acuerdo con los potenciales estándar de los pares de vanadio y del par Fe^{2+}/Fe , se pueden establecer todas las reacciones espontáneas sucesivas de reducción de las especies de vanadio, considerando un exceso de Fe. En el diagrama 5 se presentan los valores de potencial obtenidos en función del tiempo y los colores observados durante la reducción del V(V) con Fe(0).

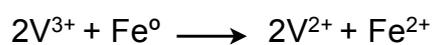
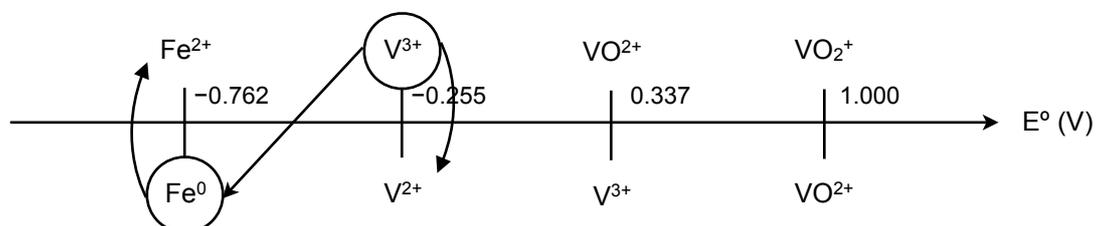
Reducción de V(V) a V(IV) en presencia de Fe metálico como agente reductor:



Reducción de V(IV) a V(III) en presencia de Fe metálico como agente reductor:



Reducción de V(III) a V(II) en presencia de Zn metálico como agente reductor:



La reacción global de reducción llevada a cabo, en condiciones estándar y a pH 0, entre V(V) y Fe⁰ en presencia de ácido, también se encuentra determinada por la termodinámica como una reacción espontánea.



Al utilizar Fe metálico, la situación es similar a la observada con Zn metálico. A pesar de ser este metal un buen agente reductor en medio ácido, se puede establecer que la reacción global de reducción de V(V) a V(II) procede por termodinámica. Sin embargo, no se observa la predominancia de los iones V³⁺ ni V²⁺. Los iones con estados de oxidación menor a V no presentan gran fuerza como agentes oxidantes. Es debido a este hecho lo que hace poco probables las reacciones con agentes reductores comunes, incluso si se trata de reductores de gran fuerza. La reacción de reducción de V(V) con Fe metálico procede sólo hasta la formación de V(IV) en un lapso de tiempo elevado, al comparar la reacción similar con Zn metálico.

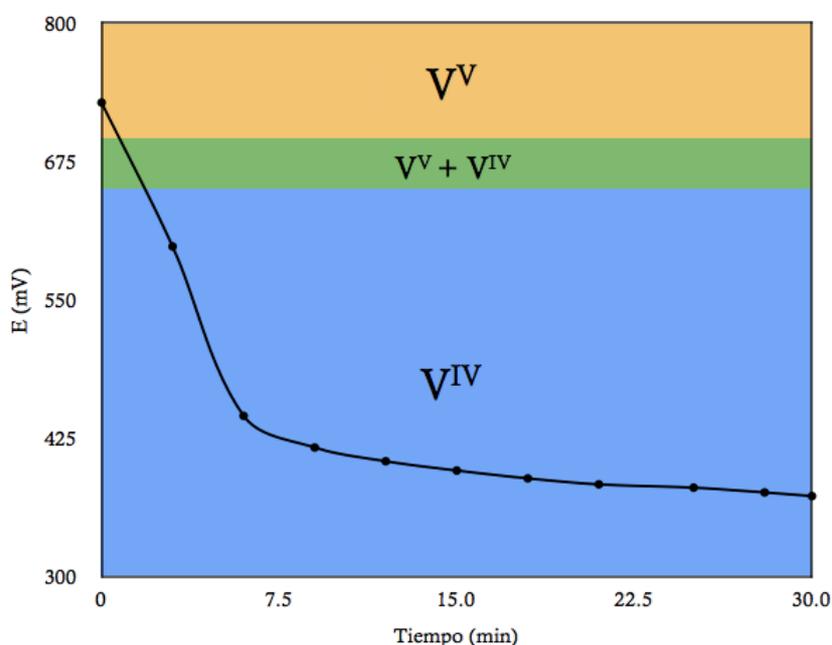
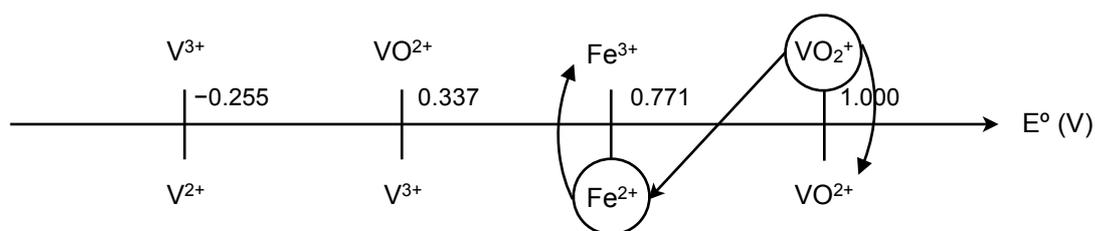


Diagrama 5. Reacción de reducción de las especies de vanadio con Fe metálico en H₂SO₄ 1 M. Las zonas coloridas denotan la coloración de las disoluciones en un intervalo aproximado de potencial.

3.1.1.3. Reducción con Fe(II).

Finalmente, se llevó a cabo una determinación de la rapidez aparente de la reacción entre V(V) y Fe(II). El potencial estándar del par redox Fe(III)/Fe(II) es +0.771 V, que es inferior a +1.000 V del par V(V)/V(IV), y es superior a +0.337 V del par V(IV)/V(III). Entonces, por termodinámica la reacción de reducción se conduce hasta la especie V(IV). La reacción procede en un lapso de tiempo favorable para poder realizar una determinación potenciométrica adecuada, gracias a la estabilización del potencial en un tiempo menor al encontrado con los otros dos reductores químicos.

Reducción de V(V) a V(IV) en presencia de Fe(II) como agente reductor:



En el diagrama 6 se presentan los valores de potencial obtenidos en función del tiempo y los colores observados durante la reducción del V(V) con Fe(II).

El estudio cualitativo permite establecer, a grandes rasgos, dos cosas. En principio, gracias al estudio realizado, se establece que a pesar de la espontaneidad termodinámica de las reacciones en disolución, las especies de vanadio que prevalecen en disolución se deben más a factores cinéticos que a factores termodinámicos. Se ha encontrado que, a pesar de la fuerza de los agentes reductores utilizados, existen barreras cinéticas que imponen una dificultad para la prevalencia de las especies de vanadio de bajos estados de oxidación, en particular de V^{2+} .

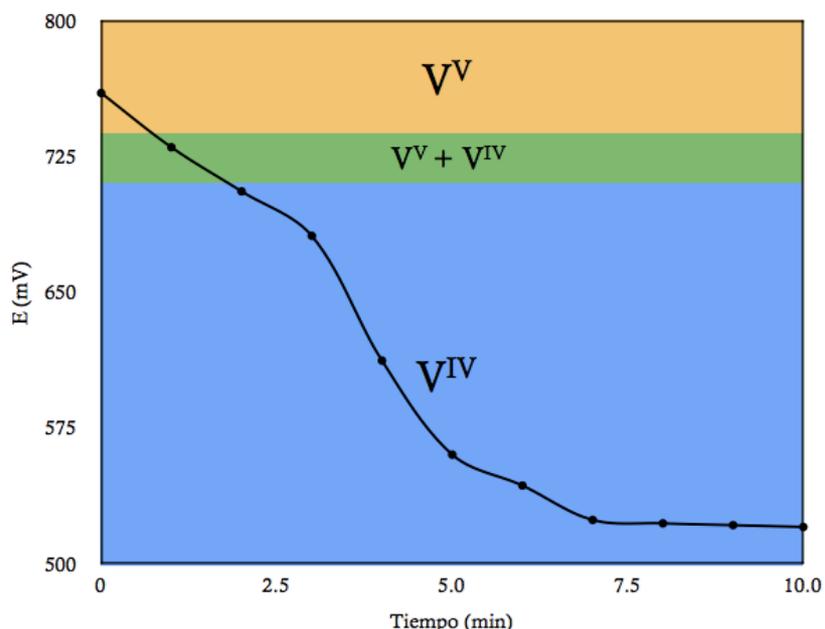


Diagrama 6. Reacción de reducción de V(V) a V(IV) con Fe^{2+} como agente reductor en H_2SO_4 1 M. Las zonas coloridas denotan la coloración de las disoluciones en un intervalo aproximado de potencial.

En segundo lugar, se establece que la química del vanadio en disolución es muy compleja debido a las diversas especies que pueden existir en disolución a causa de la presencia de iones H^+ . Se ha descrito anteriormente que en disolución acuosa existen diversas especies iónicas para cada uno de los estados de oxidación del vanadio; más aún, se ha descrito la coloración de ciertas especies, dependiendo del pH y del potencial eléctrico. Es de esperarse, entonces, que el espectro de absorción de las especies iónicas de vanadio sea complejo y que un color específico no corresponda a un estado de oxidación particular. En este estudio preliminar se observa que la coloración de las disoluciones es correctamente descrita en la literatura, considerando las reacciones establecidas con agentes químicos específicos, el potencial registrado a través del tiempo, y la coloración de las disoluciones.

3.2. Determinación de los potenciales redox de los sistemas V(V)/V(IV) y V(III)/V(II).

3.2.1. Estudios polarográficos.

El polarograma clásico de una disolución de V(V) 6.2×10^{-4} M en H_2SO_4 1 M se presenta en el diagrama 7. Las condiciones del estudio polarográfico fueron: potencial inicial 4 mV, velocidad de barrido 10 mV/s, sensibilidad 0.02 mA y tiempo de goteo 1 gota por segundo, barrido catódico.

En el polarograma de una disolución de V(V) 6.2×10^{-4} M en H_2SO_4 1 M sobre el electrodo de gota de mercurio, se observa una onda cuyo potencial de media onda es -0.560 V, el cual se asume que corresponde al potencial de reducción del par redox V(III)/V(II) en el medio estudiado. La asunción se hace debido a los registros anteriores sobre el valor de potencial del par redox, aunque no se especifican los medios en los cuales se llevan a cabo las determinaciones [7]. Sin embargo, hay otros factores que deben ser considerados. Es posible que la curva observada sea causa de un sobrepotencial, recorriendo la señal hacia valores más negativos, y por lo tanto, se puede suponer que se trata entonces de la reducción de V(IV) a V(III). Esto podría ser corroborado si se analiza la intensidad de corriente.

En el polarograma se observa que la intensidad de corriente atribuida a la curva de reducción es cuatro veces superior a la intensidad de corriente entre la intensidad nula y donde inicia la curva de reducción. Teóricamente, se asume que si existen reducciones anteriores a las observadas en un polarograma, la diferencia de intensidad de corriente entre el cero y donde inicia la primera curva es debida a tales reducciones. Esto implicaría, entonces, que si la curva analizada en este polarograma se atribuye a la reducción de V(III) a V(II), la diferencia de intensidad de corriente entre la intensidad nula y donde inicia la curva se debe a la suma de corrientes de las reducciones de V(V) a V(IV) y de V(IV) a V(III). Tal implicación resulta poco probable por una razón: la suma de las corrientes de reducción de las especies de estado de oxidación mayor a III es sumamente baja en comparación con la que presenta la curva misma. Si se considera que en la

reducción atribuida a la curva presente en el polarograma sólo existe la transferencia de un electrón, la intensidad de corriente de la reducción es mucho mayor a la suma de las dos reducciones previas. Sin embargo, si se retoma la consideración del valor del potencial de media onda, se puede establecer con bastante seguridad que tal curva es, en efecto, debida a la reducción de V(III) a V(II).

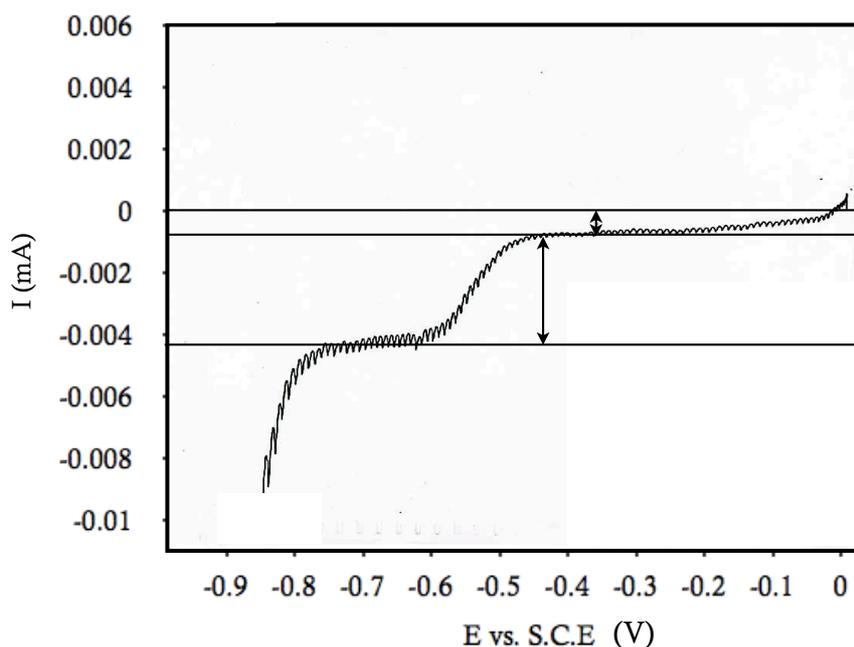


Diagrama 7. Polarograma de una disolución de V(V) 6.2×10^{-4} M en H_2SO_4 1 M. El potencial de media onda se atribuye al potencial de reducción de V^{3+} a V^{2+} .

En el presente estudio se observó que el potencial de media onda para la reducción de V(V) a V(IV) no aparece debido a que el potencial donde empieza la disolución anódica de mercurio es menor al anterior. Por lo tanto, las señales que aparecen en los polarogramas que podrían implicar la reducción de V(V) a V(IV) corresponden en realidad al potencial de disolución anódica de mercurio, y no al verdadero potencial de reducción de V(V) a V(IV).

El estudio realizado acerca del comportamiento de V(V) sobre el electrodo de gota de mercurio destaca información mínima sobre la reducción a especies de menor estado de oxidación. La ausencia de la señal de reducción a V(IV) se debe a que el potencial de reducción de V(V) a V(IV), en condiciones estándar, tiene un

valor de 1.000 V, superior al establecido por la oxidación de mercurio, el llamado muro de oxidación. Lo anterior implica que la reducción de V(V) a V(IV) se encuentra fuera del dominio de electroactividad del sistema electroquímico utilizado.

Muy poco se sabe sobre la reducción de V(V) sobre el electrodo de gota de mercurio en medios fuertemente ácidos; existe mayor documentación sobre su reducción en medios moderadamente ácidos y básicos, así como en medio amoniacal. Tales estudios asumen la reducción en diferentes términos; algunos autores concluyen que la reducción procede hasta V^{3+} , mientras que otros concluyen que se lleva hasta V^{2+} [10].

Resulta aún más sorprendente analizar un segundo polarograma de una disolución de V(V) 6.2×10^{-4} M en H_2SO_4 0.05 M. En el Diagrama 8 se observa una curva cuyo potencial de media onda es -0.920 V, valor que es consistente con el reportado por Thanheiser y Willems en disoluciones ligeramente ácidas (pH 2 a 6). El polarograma presenta dos señales de reducción. La señal más importante es la que se presenta con un potencial de media onda de -0.920 V.

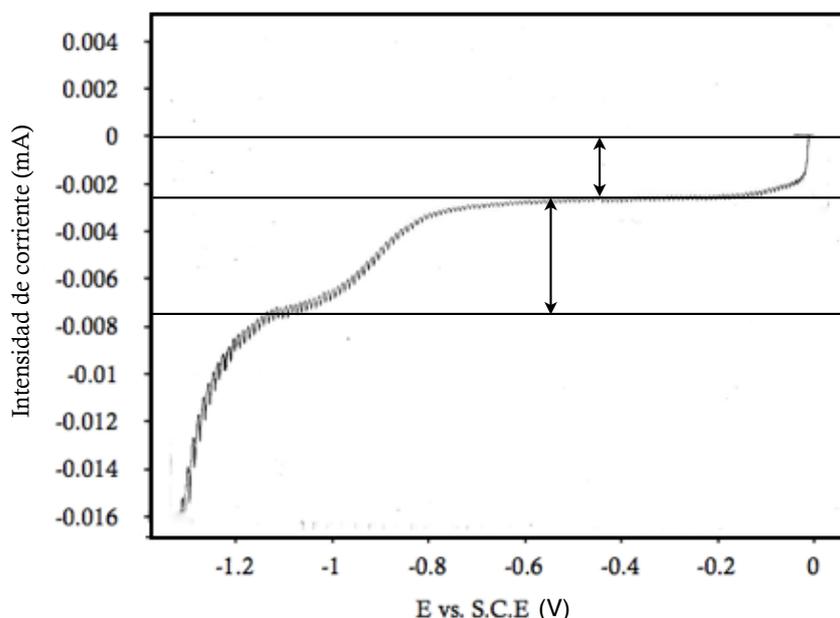


Diagrama 8. Polarograma de una disolución de V(V) 6.2×10^{-4} M en H_2SO_4 0.05 M. El potencial de media onda se atribuye al potencial de reducción de V^{3+} a V^{2+} .

Esta señal demuestra que la reducción en este medio es demasiado lenta en comparación con la reducción en H_2SO_4 1 M. Si se toman en cuenta las mismas consideraciones anteriores para la interpretación del potencial de media onda observado en el polarograma, y considerando que la especie inicial es la misma (V(V)), se entiende que la reducción que se observa aquí es la de V(III) a V(II), a pesar de que la intensidad de corriente de la curva es el doble de la intensidad de corriente entre el 0 y el inicio de la curva, situación similar a la analizada anteriormente.

Si se pretende establecer una conclusión aproximada a partir de las curvas observadas, y por análisis comparativo con la reducción en ácido más concentrado, se podría establecer que mientras más ácido sea el medio, menor es la fuerza reductora de V(II). Aparentemente, una aportación considerable de iones H^+ disminuye las propiedades reductoras del ion V^{2+} .

El estudio electroquímico del sistema V(III)/V(II) se ha llevado a cabo mediante diversos métodos. Jones y Colvin [7] reportaron el potencial del par mediante las mediciones realizadas en una celda con proporciones diferentes de V(III) y V(II) en H_2SO_4 (concentración hasta 1 M), correlacionando el cambio progresivo de composición en la disolución con los cambios de potencial. Sin embargo, el análisis de los datos no es tan consistente debido al carácter inestable de las disoluciones que contienen V(II). Lingane y Meites [10, 19] indican que se ha investigado por primera vez la reducción de VCl_3 en medio ácido mediante polarografía; sin embargo, la fácil oxidación por el aire de las disoluciones de V(III) no permitió la interpretación de los polarogramas obtenidos. Estos autores han llevado a cabo una investigación de las características polarográficas del par en diferentes medios, acertando en el cuidado de las disoluciones, previendo la fácil oxidación por el aire de éstas. Se ha encontrado el potencial de media onda de la reducción de V(III) a V(II) en H_2SO_4 , HCl y HClO_4 . Sin embargo, no se reporta información sobre mediciones a concentraciones mayores a 1 M de ácido.

3.2.2. Comportamiento de disoluciones de V(V) en H₂SO₄ y HCl sobre el electrodo estático de grafito.

Debido a que el potencial estándar del par V(V)/V(IV) está por arriba del potencial de oxidación del mercurio, no es posible determinar el potencial de media onda de este sistema sobre el electrodo de gota de mercurio (debido a las restricciones por la disolución anódica de mercurio); por lo tanto, se realizó la exploración del comportamiento de la especie V(V) sobre un electrodo sólido. El electrodo utilizado, por su conveniencia y facilidad de uso, fue un electrodo estático de barra de grafito. Previamente, se revisó en la literatura la posible utilización de este electrodo para la determinación; sin embargo, poca información se encontró sobre éste. La información más relevante encontrada sobre el uso de electrodos sólidos en el estudio electroquímico del par V(V)/V(IV) se refiere al uso de electrodos giratorios de grafito. Estudios realizados con electrodos de platino y oro reportan la formación de una capa de óxido en la superficie del electrodo, lo que interfiere en las reacciones químicas de interés.

Los voltamogramas trazados para obtener el dominio de electroactividad en HCl y H₂SO₄ son de difícil interpretación a causa de señales que parecen deberse a la reducción misma de los iones H⁺ de los medios, lo cual es una interferencia de gran importancia, dado que el propósito de la determinación es el estudio del comportamiento de los pares redox de vanadio en estos dos medios ácidos, además de obtener señales poco reproducibles.

Otra de las razones del estudio utilizando un electrodo de estado sólido es debido a la formación de complejos del ion Hg²⁺ con Cl⁻ y SO₄²⁻, lo cual es una gran limitante en el estudio polarográfico. A pesar de que no hay referencia de la formación de complejos de Hg²⁺ con el ion SO₄²⁻, la alternativa que presenta el estudio sobre otro tipo de electrodos es la verificación de los valores obtenidos por polarografía, descartando así la posible formación de complejos que interfieren con las reacciones redox de importancia en el estudio.

La información obtenida en los voltamogramas trazados permite realizar estimaciones sobre las posibles causas de la poca reactividad de las especies de vanadio, en particular de V(V), sobre el electrodo estático de grafito. La primera es

que, al no existir un tratamiento previo del electrodo, la reactividad del grafito es baja. Un tratamiento previo del electrodo podría involucrar la eliminación de cualquier óxido que exista sobre la superficie de éste, en vista de aumentar la reactividad y eliminar toda interferencia. Además, se ha demostrado que la utilización de electrodos de grafito pirolítico tiene una mayor reactividad y permite obtener voltamogramas reproducibles, además de que no existe evidencia de auto-oxidación por contacto con las disoluciones de vanadio.

Una posible solución a los problemas enfrentados en esta determinación sería, si no se cuenta con grafito pirolítico para la determinación, la utilización de un dispositivo rotatorio que permita el movimiento controlado de la barra de grafito utilizada, previamente tratado con ácido para remover cualquier especie interferente. Tal dispositivo puede ser diseñado y construido en semejanza a un taladro eléctrico, que su funcionamiento permita el control de la velocidad de rotación para una determinación más precisa sobre los parámetros cinéticos.

Tanto los estudios polarográficos, como los voltamperométricos con el electrodo estático de carbono presentan varios inconvenientes para la determinación de los potenciales estándar de los sistemas del vanadio en los medios estudiados. Por un lado no se observan las señales de los diferentes pares redox del vanadio, además de que los que sí se obtienen pueden estar desplazados por cuestiones cinéticas (existencia de un sobrepotencial), y estos sobrepotenciales son específicos para los electrodos con los que se trabajen, por lo que sería de una utilidad limitada para estudiar las condiciones de reactividad entre el V(II) y el V(V).

Considerando esta situación se seleccionó como un método más adecuado de determinación de los potenciales estándar, las titulaciones potenciométricas.

3.2.3. Determinación de los potenciales redox del par V(V)/V(IV) en H₂SO₄ y HCl mediante titulación potenciométrica de V(V) con Fe(II).

El estudio potenciométrico preliminar permitió definir las reacciones de reducción más favorables por efectividad cinética. La reacción de reducción de V(V) a V(IV) por Fe(II) es visiblemente más rápida que con cualquier otro reductor químico para el efecto. A pesar de ser un agente reductor de fuerza moderada, Fe(II) se observa como la mejor especie química para llevar a cabo dicha reacción.

A causa de la estabilización del potencial medido en tiempo moderado de la reacción de reducción de V(V), se propuso una determinación potenciométrica del potencial redox del par V(V)/V(IV) a diferentes concentraciones de H₂SO₄ y HCl, llevando a cabo una titulación con una disolución de Fe²⁺. Tal disolución demostró ser estable para la determinación cuando se utilizaba recién preparada, pues el potencial de la disolución no cambiaba en un lapso de tiempo considerable. Al cabo de 24 horas en almacenamiento, el matraz contenedor de la disolución presentó una capa color café-naranja que corresponde al complejo colorido hexahidratado de Fe³⁺, previa oxidación de Fe²⁺ por el aire.

A continuación, se presenta el estudio teórico de la titulación de V(V) con Fe(II):

Reacción de titulación:	VO ₂ ⁺	+	Fe ²⁺	+	2H ⁺	→	VO ²⁺	+	Fe ³⁺	+	H ₂ O
Inicio	C ₀		-				-		-		
<i>Se añade</i>	-		xC ₀				-		-		
<i>Reacciona</i>	xC ₀		xC ₀				-		-		
<i>Se produce</i>	-		-				xC ₀		xC ₀		
Antes del punto de equivalencia	C ₀ - xC ₀		-				xC ₀		xC ₀		
Punto de equivalencia	-		-				C ₀		C ₀		
Después del punto de equivalencia	-		xC ₀ - C ₀				C ₀		C ₀		

Cada etapa de la titulación tiene una ecuación asociada al potencial de la disolución, que evoluciona conforme se añaden porciones de Fe^{2+} a la disolución de vanadio. Las ecuaciones, para cada etapa de la titulación son:

Inicio:	Potencial indefinido
Antes del punto de equivalencia:	$E = E^{\circ}_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}} + 0.06 \log \frac{1 - x}{x}$
Punto de equivalencia:	$E = \frac{E^{\circ}_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}} + E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}}{2}$
Después del punto de equivalencia:	$E = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.06 \log \frac{1}{x - 1}$

El análisis de los datos obtenidos en las titulaciones permite hacer una estimación matemática del potencial del par redox $\text{V(V)}/\text{V(IV)}$, a partir de la correlación lineal entre los valores fraccionarios de los moles de V(V) en disolución y los valores de potencial obtenidos antes del punto de equivalencia. Esto es, antes del punto de equivalencia, el potencial de la disolución se puede establecer como:

$$E = E^{\circ}_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}} + 0.06 \log \frac{1 - x}{x}$$

donde $(1 - x)$ representa la fracción mol de V(V) presente en disolución y x la fracción mol de V(IV) en disolución. A partir de los cálculos de reacción estimados mediante las porciones de Fe^{2+} adicionadas a la disolución de V(V) , se puede determinar la fracción mol presente en disolución de cada una de las especies de vanadio. La estimación lineal utilizando la ecuación anterior permite obtener datos más precisos y confiables sobre el potencial redox del par de vanadio a tales concentraciones de ácido.

Partiendo de la premisa de que el potencial redox del par V(V)/V(IV) es igual al potencial establecido cuando el volumen de reactivo titulante es la mitad del volumen de equivalencia, se puede determinar el potencial del par V(V)/V(IV), aunque esta determinación se basa en un solo punto, y por lo tanto es menos confiable. A continuación se presenta el diagrama 9, donde se observan los valores de la titulación del V(V) con Fe^{2+} en H_2SO_4 5 M.

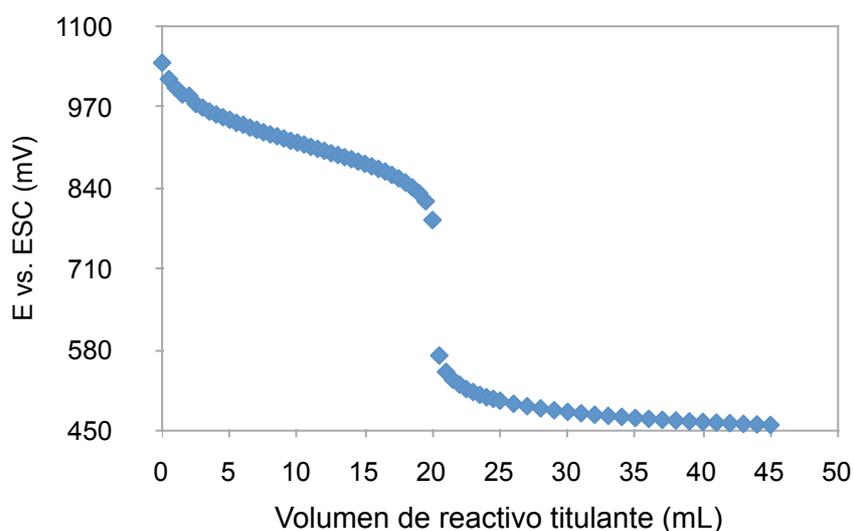


Diagrama 9. Titulación potenciométrica de una disolución de V(V) 6.2×10^{-4} M en H_2SO_4 5 M con Fe^{2+} .

El proceso matemático de los datos obtenidos antes del punto de equivalencia permite estimar con precisión el potencial redox del par V(V)/V(IV) en el medio utilizado. En el diagrama 10 se presentan los valores procesados antes del punto de equivalencia.

El estudio del sistema V(V)/V(IV) en los dos diferentes medios ácidos, se ha definido puntualmente, en donde se observa un cambio considerable cuando se cambian las disoluciones débilmente ácidas por concentraciones más altas de ácido.

Los diferentes medios estudiados se procesan de la misma manera. En la tabla 2 se presentan los resultados obtenidos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

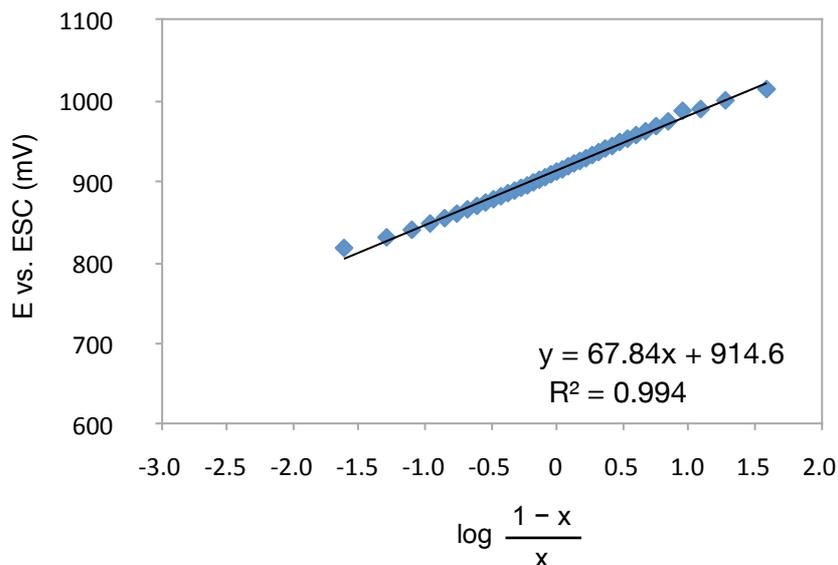


Diagrama 10. Valores procesados de la titulación potenciométrica de una disolución de V(V) 6.2×10^{-4} M en H_2SO_4 5 M con Fe^{2+} , antes del punto de equivalencia.

Tabla 2. Potenciales redox del par V(V)/V(IV) determinados por potencimetría, utilizando Fe(II) como agente reductor de V(V) en H_2SO_4 y HCl.

Medio ácido	Concentración de medio ácido (M)	Potencial del par V(V)/V(IV) vs. ESC (V)
H_2SO_4	0.0996	0.7044
	0.4997	0.7372
	0.9661	0.7632
	2.5002	0.8556
	4.9982	0.9146
HCl	0.4951	0.7207
	0.7079	0.7392
	0.9965	0.750
	2.4884	0.8224

La comparación de los datos obtenidos en las determinaciones, permite establecer una diferencia entre el comportamiento de los pares redox en los dos medios ácidos. Se observa que el potencial del par redox V(V)/V(IV) en H_2SO_4 es superior

al potencial del par en HCl, cuando la concentración molar de ácido es aproximadamente la misma. Al ser mayor la contribución de iones H⁺ en una disolución de H₂SO₄ que en una de HCl de la misma concentración, se puede suponer que el efecto proviene directamente de la presencia de más H⁺ en el medio.

Una contribución mayor de H⁺ en el medio puede estar asociada al incremento de los coeficientes de actividad de las especies de vanadio de acuerdo con el nivel de acidez, lo que incrementa la fuerza del oxidante, en este caso VO₂⁺. En el diagrama 11 se observa la tendencia del incremento del potencial en ambos sistemas ácidos.

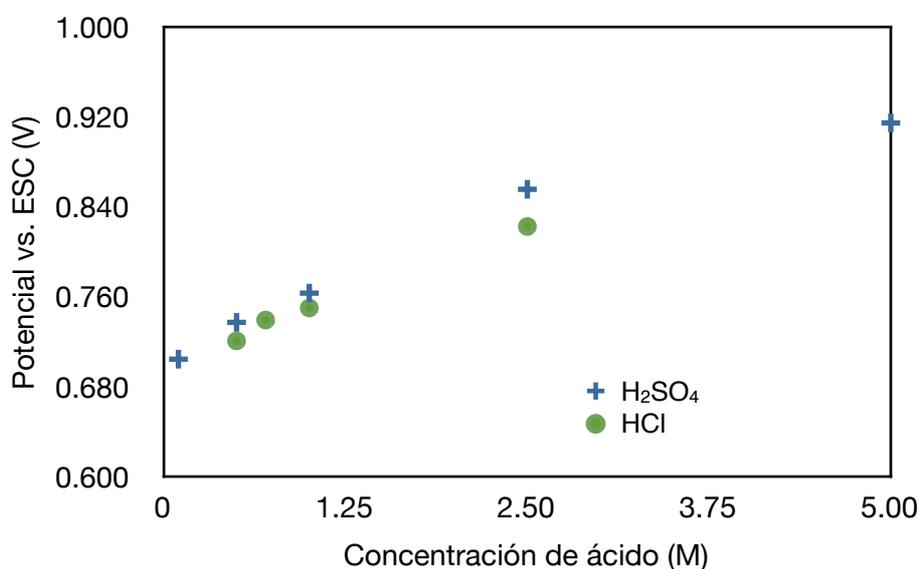


Diagrama 11. Tendencia de cambio de los potenciales redox del par V(V)/V(IV) en los diferentes medios ácidos.

El potencial del par redox V(V)/V(IV), siendo VO₂⁺ y VO²⁺ las especies en disolución, está relacionado directamente con la concentración de iones H⁺ en el medio; el potencial está dado por:

$$E = E^{\circ}_{VO_2^+/VO^{2+}} + 0.06 \log \frac{[VO_2^+][H^+]^2}{[VO^{2+}]}$$

3.2.4. Efecto de los aniones SO_4^{2-} y Cl^- sobre el potencial del sistema V(V)/V(IV).

El análisis de los valores de potencial del par redox V(V)/V(IV) obtenidos en las titulaciones potenciométricas permite establecer que el potencial del par aumenta cuando la concentración del ácido se incrementa. Sin embargo, fue necesario determinar si dicho aumento es debido a la contribución de los iones H^+ en el medio o debido a los aniones SO_4^{2-} y Cl^- .

La determinación del efecto de los aniones sobre el potencial permite esclarecer la situación. Cuando a una disolución de V(V) en ácido de cierta concentración se le añade la cantidad necesaria de una sal para obtener una concentración cinco veces mayor del anión del ácido, el potencial del par redox obtenido mediante titulación potenciométrica con Fe^{2+} disminuye de manera despreciable. En la tabla 3 se observan los valores de potencial obtenidos después de la adición de las sales. Se entiende que la contribución de anión de los ácidos H_2SO_4 y HCl es la misma que la concentración del ácido; es decir, una disolución 0.5 M de H_2SO_4 contribuye con 0.5 M del anión SO_4^{2-} , y de la misma manera con HCl y Cl^- . La concentración de H^+ permanece constante a la indicada por la concentración de ácido.

Tabla 3. Potenciales redox del par V(V)/V(IV) determinados por potenciometría, después de la adición de anión común.

Acido	Concentración inicial del ácido (M)	Concentración inicial del anión (M)	Potencial del par redox (V)	Concentración del anión después de la adición (M)	Potencial del par redox (V)
H_2SO_4	0.4997	0.4997	0.9812	2.5067	0.9503
HCl	0.4951	0.4951	0.9647	2.4987	0.9557

Al comparar el potencial del par cuando se adiciona la sal con el potencial del par en ácido 2.5 M, se observa que la diferencia es considerable, siendo ésta aproximadamente 100 mV. En la siguiente tabla se muestran los datos de los valores de potencial.

Tabla 4. Comparación de los potenciales redox del par V(V)/V(IV) determinados por potenciometría; efecto de la concentración de los aniones SO_4^{2-} y Cl^- .

Acido	Potencial del par redox en ácido ~ 0.5 M (V)	Potencial del par redox en ácido ~ 0.5 M (2.5 M de anión) (V)	Potencial del par redox en ácido ~ 2.5 M (V)
H_2SO_4	0.9812	0.9503	1.0996
HCl	0.9647	0.9557	1.0664

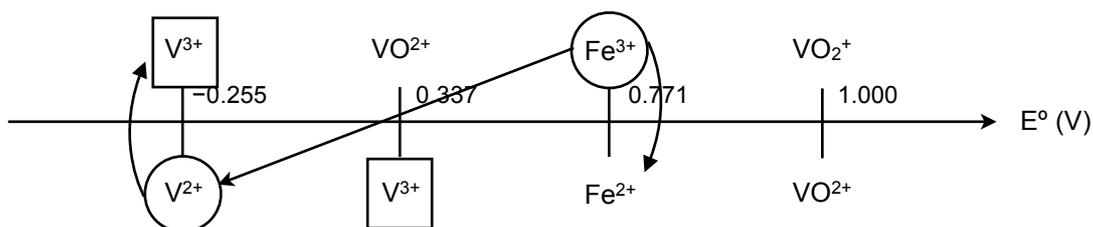
Se observa entonces que el efecto de los aniones SO_4^{2-} y Cl^- es disminuir el potencial del par redox V(V)/V(IV), aunque no de manera considerable. La formación de complejos con estos aniones puede ser la causa de tal efecto; sin embargo, sólo existe información sobre la formación de complejos estables de V(V) con Cl^- [18], aunque su estudio electroquímico no ha sido realizado.

Si el aumento del potencial del par redox V(V)/V(IV) se atribuye a la presencia de los iones H^+ , se pueden plantear diversas hipótesis sobre este cambio. En principio, se puede establecer que la esfera de hidratación de la especie VO_2^+ se modifica en presencia de una alta concentración de iones H^+ , prevaleciendo entonces el aumento del carácter oxidante de V(V) por la presencia de una nueva especie de carácter electrofílico, que tenderá a tomar electrones de un reductor de potencial menor y por lo tanto facilitar una reacción de oxidación. Este efecto hace frente a la disminución de dicho carácter oxidante debido a la formación de complejos de V(V) con los aniones provenientes de los ácidos.

3.2.5. Comportamiento de las disoluciones de V(II) y V(III).

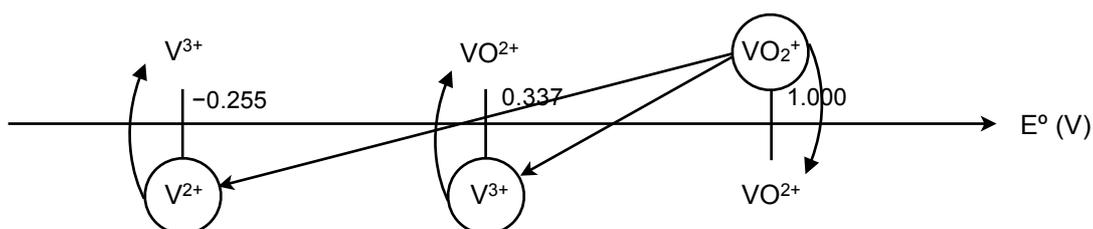
Para la determinación alternativa del potencial redox del par V(III)/V(II), se pretenden llevar a cabo diferentes titulaciones potenciométricas de V(II) con Fe^{3+} y V(V). La utilización de Fe^{3+} como agente oxidante de V(II) se plantea debido a que el par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ puede ser una referencia para ambas determinaciones; tanto la determinación potenciométrica del potencial redox del par V(V)/V(IV), como la posible determinación potenciométrica del par V(III)/(II).

La termodinámica establece que la reacción entre V(II) y Fe³⁺ es favorable:



Sin embargo, se presenta una dificultad mayor al tratar con las disoluciones de V²⁺. La estabilidad de dichas disoluciones es muy baja, dado que V²⁺ es fácilmente oxidable por el oxígeno del aire, incluso por el agua misma. Una observación cualitativa basta para observar este efecto, ya que la coloración de la disolución cambia después de algunos minutos de la preparación a partir de la reducción de una disolución de V(V) con zinc amalgamado. También el monitoreo del potencial de la disolución indica que la presencia de V²⁺ en la disolución no es perdurable más allá de 10 minutos. Una solución a este problema puede ser la utilización de las disoluciones en una atmósfera de nitrógeno para evitar la oxidación de la especie V²⁺, aunque persiste el problema de la oxidación, aunque más lenta, del agua.

Al proponer una titulación de V²⁺ con V(V) como reactivo titulante, se presenta el mismo problema que se presenta con Fe³⁺, debido a la presencia de anfólitos estables. Además, se presenta otra dificultad. Algunas especies de vanadio pueden reaccionar entre sí al ser anfólitos; tal es el caso de V²⁺ y VO²⁺. Al no existir un control sobre tal reactividad no deseada entre especies de vanadio, no se puede llevar a cabo una determinación confiable en los medios elegidos y con una metodología tan simple como una titulación potenciométrica.



La utilización de V(III) para el estudio del par redox V(III)/V(II) se presenta ante la dificultad del manejo de las disoluciones de V(II). Las disoluciones de V(III) son, de igual manera, inestables en presencia del aire; sin embargo, su cinética de oxidación es muy lenta, en comparación con la de V(II) en disolución, por lo que resulta una especie más viable para el estudio de este par redox. Un primer acercamiento al comportamiento de esta especie es la disolución de una sal de V(III) en los diferentes medios utilizados en este estudio, como el H_2SO_4 y el HCl.

La síntesis de la sal $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ se realiza mediante una modificación al método de Claunch y Jones [16], y el contenido de vanadio se determina por ignición a 720°C , siendo éste 36.44 %, basado en $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ puro. Este valor difiere en 3 veces el porcentaje obtenido por Claunch y Jones, siendo el de su estudio mayor. Sin embargo, en su estudio establecen que la diferencia obtenida es posible debido a presencia de H_2SO_4 o HSO_4^- en el compuesto. Al modificar la síntesis en este estudio, se utiliza mayor cantidad de H_2SO_4 para aumentar el poder reductor del azufre, lo cual podría explicar el resultado obtenido en este estudio.

A pesar del contenido de vanadio obtenido en el compuesto sintetizado, las pruebas de solubilidad indican que, contrario a la información revisada sobre el compuesto previamente sintetizado, su solubilidad tanto en H_2SO_4 como en HCl es alta cuando se eleva la temperatura, y una vez que se alcanza la temperatura ambiente, el compuesto $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ se mantiene disuelto. Una observación colorimétrica basta para corroborar que, en efecto, V^{3+} se encuentra en la disolución, pues tal especie en disolución es de color verde.

Una optimización de la síntesis de esta sal es viable para obtener una buena fuente de V(III), y con las pruebas de solubilidad suficientes, se puede utilizar en técnicas como la polarografía para la determinación del potencial del par redox.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones finales sobre los temas abordados en este proyecto de investigación; observaciones generales sobre las técnicas electroquímicas utilizadas: polarografía, voltamperometría y potenciometría; nuevas perspectivas en el tema de investigación.

CONCLUSIONES

La determinación de los potenciales redox de los pares V(V)/V(IV) y V(III)/V(II) mediante diferentes técnicas electroquímicas permite establecer un campo de estudio que amplía las posibilidades de optimización de la batería redox de vanadio, en un contexto más cercano a la química de las especies en disolución acuosa y en medios ácidos muy concentrados.

El potencial del par V(V)/V(IV) aumenta al incrementar la concentración del medio ácido, y tal efecto es más poderoso con H₂SO₄ debido a una contribución mayor de iones H⁺ en el medio que HCl. La reducción de V(V) en HCl es demasiado lenta en comparación con la reducción en H₂SO₄ 1 M. Por lo tanto, es en H₂SO₄ donde se encuentran las mejores condiciones para aumentar el poder del sistema en la semicelda positiva de una batería redox de vanadio.

El efecto de los aniones SO₄²⁻ y Cl⁻ es disminuir el potencial del par redox V(V)/V(IV), aunque no de manera considerable. La formación de complejos con estos aniones puede ser la causa de tal efecto.

El potencial del sistema V(III)/V(II), en condiciones estándar, tiene un potencial bastante alejado del par V(V)/V(IV); sin embargo, el potencial es aún más negativo cuando la concentración de ácido disminuye; esto es debido probablemente a la inestabilidad de las disoluciones en medio ácido muy concentrado, lo cual disminuye el poder reductor de V(II). Mientras más ácido sea el medio, menor es la fuerza reductora de V(II). Una aportación considerable de iones H⁺ disminuye las propiedades reductoras del ion V²⁺.

El estudio del comportamiento de las especies V(III) y V(II) en disolución, y especialmente la electroquímica del par V(III)/V(II), deben ser temas de investigación en desarrollo, a manera de encontrar un método de estabilización de las disoluciones, que permitiría el estudio a detalle de sus características como par redox.

Una posible alternativa para el estudio de las características electroquímicas del par V(III)/V(II) es la estabilización de las disoluciones mediante formación de complejos estables, solubles en medios ácidos por las características de los ligandos. Además, si se puede determinar la estabilidad de ciertos complejos con los iones SO₄²⁻ y Cl⁻ mediante espectrofotometría, se podría profundizar aún más en el efecto de estos iones sobre la fuerza oxidante o reductora de este par.

REFERENCIAS

- [1] Skyllas-Kazacos, M. "Vanadium Redox Battery". Revisado el 18 de Septiembre de 2011. NewSouth Innovations. Tomado de: <http://www.ceic.unsw.edu.au/centers/vrb/>
- [2] Skyllas, M. 2003. *J. Power Sources*. 124. 299-302.
- [3] Gupta, C. K. & Krishnamurthy, N. 1992. *Extractive Metalurgia of Vanadium*. Amsterdam: Elsevier Science. 209.
- [4] Baes, C. F. & Mesmer, R. E. 1976. *The Hydrolysis of Cations*. USA: John Wiley & Sons. 197-211.
- [5] Trémillon, B. 1971. *La química de los disolventes no acuosos*. España: Ediciones Ballaterra. 132-135.
- [6] Louis, C. 1983. Contribution à l'étude physico-chimique des solutions concentrées en acide phosphorique par voie électrochimique. Diagramme potentiel -acidité. Solvation des ions. PhD Thèse. Université de Nancy I.
- [7] Jones, G. & Colvin, J. H. 1944. *J. Am. Chem. Soc.* 66 (9). 1563–1572.
- [8] Jones, G. & Colvin, J. H. 1944. *J. Am. Chem. Soc.* 66 (9). 1573–1579.
- [9] Coryell, C. & Yost, D. 1933. *J. Am. Chem. Soc.* 55. 1909.
- [10] Lingane, J. J. 1945. *J. Am. Chem. Soc.* 67 (2). 182–188.
- [11] Christensen, P. & Henné, A. 1993. *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*. UK: Blanche Académique & Professionnel. 55-57.
- [12] Heyrovsky, J. 1959. The trends of polarography: Nobel Lecture.
- [13] Harris, D. 2001. *Análisis Químico Cuantitativo*. 2da edición. España: Reverté. 461-475.

- [14] Vanýsek, P. 2011. "Electrochemical Series". *Handbook of Chemistry and Physics*. 92nd edition. USA: Chemical Rubber Company. 8-20, 8-29.
- [15] Stolzenberg, A. 2005. *Kirk-Other Encyclopedia of Chemical Technology*. 5th edition. Vol. 14. USA: Wiley-Interscience. 530.
- [16] Claunch, R. T. & Jones, M. M. 1963. *Inorganic Syntheses, Vol. VII* USA: McGraw-Hill Book Company. 92-94.
- [17] Zatko, D. A. & Kratochvil, B. 1965. *Anal. Chem.* 37 (12). 1560-1562.
- [18] Kurbatova, L., *et al.* 2002. *Russ. J. Appl. Chem.* 75 (8). 1216-1218.
- [19] Lingane, J. J. & Meites, L. 1948. *J. Am. Chem. Soc.* 70 (7). 2525–2529.
- [20] Wentworth, R. 1985. *J. Chem. Educ.* 62 (5). 440-441.
- [21] Ahluwalia, V & Agarwal, R. 2000. *Comprehensive Practical Organic Chemistry: Preparations and Quantitative Analysis*. India: University Press. 45.
- [22] Selbin, J. 1965. *Chemical Reviews*. 65 (2). 153-176.
- [23] Evans, H. & Garrels, R. 1958. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 15. 131–149.

Ustedes,

Jazmín Ángeles, Ángeles Arroyo, Andrea Chávez, Paulina Padilla,
Danea Medina, Alberto Colin, Christihan Pineda, Javier Salinas,
Óscar Sandoval, Óscar Fajardo, Oscar Aguilar, Salvador
Portocarrero, Yolik Ramírez, Alejandra Montes, Mariana Bolívar,
Andrea Calvillo, Claudia García, Mathilde Le Gall, Maude
Cochoneau, Pauliina Harjula, Stefania Rustiogli, Dennis Stockmeier,
Mickael Grelet, Finbar Bowie, Steffen Liedke, Ashley Holding,
Joachim Hertog, Sean Ryan, Gabriela Estrada y Luis Anguiano,

han cambiado mi vida. *¡Grandes son todos!*



SE IMPRIMIÓ EL 18 DE AGOSTO DE 2012

DISTRITO FEDERAL, MÉXICO