



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA
División de Estudios de Posgrado

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL
COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE LA
PEREZONA EN MEDIO HIDROALCOHOLICO

T E S I S

Que para optar por el grado de:
Maestro en Ciencias en Química Analítica

P r e s e n t a

Emma Eugenia Lara Rodríguez

Ciudad Universitaria

1985



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.

Con amor y gratitud
a esos seres extraordinarios
que me dieron la vida
y el ejemplo:

José y Ma. del Refugio

AGRADECIMIENTOS

"Ningún miembro de una tripulación es alabado
por la vigorosa individualidad de su remada".

R.W.EMERSON

AGRADEZCO ENCARECIDAMENTE

- Al Fís. Agustín Valerdi López, Director de la Escuela de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Puebla, sin cuyo primer apoyo, no hubiera llegado a esta meta.
- Al Dr. Ramiro Gutiérrez Flores, Director del Laboratorio Central de la Secretaría de Hacienda, por permitirme desarrollar mi trabajo experimental en ese recinto.
- Al Dr. Fernando Jáuregui Zavala, Jefe del Depto. de Desarrollo del Laboratorio Central, por toda la ayuda que me ha brindado.
- A la Dra. Alicia Zamarripa Mora, a cargo del Servicio de Electroanálisis del Laboratorio Central, por todas las facilidades que me ofreció constantemente.
- A todos los compañeros de trabajo en Puebla, que avalaron mis permisos para concluir la Maestría.
- A los alumnos y ex-alumnos que me motivan para seguir en este proceso continuo de enseñar y aprender.
- Al M.C. Raúl Enríquez Habib, por la aportación de una parte de la perezona que usé en los experimentos.
- A los Doctores en Ciencias: Helmut Pitsch Kluth, Jacobo Gómez Lara, Eugenio Octavio Reyes Salas y Federico Delgado Peña, quienes en varias ocasiones me ayudaron a salir de apuros.
- A los profesores: Dra. Ma. Antonia Dosal Gómez, M.C. Josefina De Gyves M. Dr. Michel Cassir K. y Dr. Ignacio González Mtz. por sus valiosas recomendaciones y sugerencias para la presentación final de este trabajo.

Y muy especialmente al Dr. Alain Queré Thorent, por su dirección, sus enseñanzas, su respeto a mi estilo de redacción, sus breves cápsulas culturales, pero sobre todo, por haberme soportado como su tesista, durante tanto tiempo.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: DRA. MA. ANTONIA DOSAL GOMEZ

SECRETARIO: DR. MICHEL CASSIR KHOURY

VOCAL: DR. OCTAVIO E. REYES SALAS

PRIMER SUPLENTE: DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ

SEGUNDO SUPLENTE: M. C. JOSEFINA DE GYVES MARCYNIAK

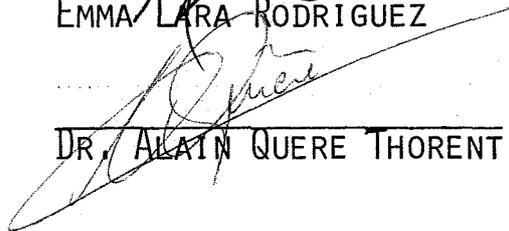
SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

LABORATORIO CENTRAL DE LA SHCP.

SUSTENTANTE:


EMMA LARA RODRIGUEZ

ASESOR DE TESIS:


DR. ALAIN QUERE THORENT

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO
DE LA PEREZONA EN MEDIO HIDROALCOHOLICO

R E S U M E N

Se realizó un estudio polarográfico de la forma oxidada de la perezona (quinona natural de origen mexicano de fórmula $C_{15}H_{19}O_3H$), en medio amortiguado agua-metanol al 50% en peso, en el dominio de pH* de 5.00 a 13.10.

Se determinó, por método potenciométrico, la constante aparente de acidez del compuesto, en el mismo medio.

Los resultados polarográficos permiten proponer cuatro posibles mecanismos de reducción electroquímica del compuesto. Estos mecanismos dependen fundamentalmente de una reacción de protonación acoplada al proceso de reducción.

Finalmente, se propone una serie de experimentos dirigidos hacia la determinación, mediante un estudio riguroso y sistemático, el mecanismo de reducción electroquímica de la perezona en medio hidroalcohólico.

A B S T R A C T

Buffer solutions series with conventional values of pH* from 5.00 to 13.10 in 50% weight methanol - water solvents have been used in the polarographic study of Perezone, a natural mexican quinone, whose formula is $C_{15}H_{19}O_3$.

The apparent acidity constant of Perezone has been determined by potentiometric measurements.

Based on the results, four electrochemical reduction mechanisms of Perezone were established. These depend largely on the coupled protonation of the intermediates.

Finally, several experiments leading to provide a rigorous and systematic study of electrochemical reduction of Perezone, in acidic and alkaline alcohol-water media.

I N D I C E

CAPITULO

1	INTRODUCCION	1-1
2	CONSIDERACIONES TEORICAS	2-1
2.1	Conceptos Electroquímicos Fundamentales	2-1
2.2	Medición del pH en Medios Hidroalcohólicos	2-31
2.3	Métodos Experimentales Empleados	2-37
3	ANTECEDENTES	3-1
3.1	Compuesto investigado: Perezona	3-1
3.2	Medio en que se investiga: CH ₃ OH/H ₂ O al 50%	3-6
3.3	Polarografía de las Quinonas en mezcla hidrometanólica	3-10
4	SECCION EXPERIMENTAL	4-1
4.1	Medida del pH experimental	4-1
4.2	Determinación Potenciométrica de la constante de disociación de la Perezona	4-2
4.3	Estudio Polarográfico del Compuesto	4-3
5	CONCLUSIONES	5-1
6	ANEXOS	6-1
7	BIBLIOGRAFIA	7-1



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

"El Universo está lleno de cosas mágicas que esperan pacientemente a que se agudice nuestra inteligencia"

E. PHILLPOTTS

Uno de los aspectos fundamentales de la investigación química actual, es el estudio de nuevos reactivos y nuevos métodos que permitan resolver con mayor simplicidad, los problemas de determinaciones analíticas de sustancias en disolución.

Si bien es cierto que en la actualidad se dispone de una gran variedad de reactivos adecuados para la identificación y/o la cuantificación de numerosos elementos, también es cierto que, la mayoría de las veces, su utilización requiere de una eliminación de las interferencias antes de las determinaciones.

Por estas razones, resulta importante la investigación orientada hacia la búsqueda y caracterización de sustancias selectivas de cierto grupo de elementos y, aún mejor, de sustancias que por sus propiedades puedan usarse como reactivos específicos.

Existen varios caminos para encontrar nuevos reactivos analíticos: la síntesis química y la extracción de compuestos naturales ó una combinación de ambas técnicas.

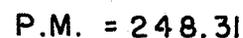
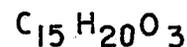
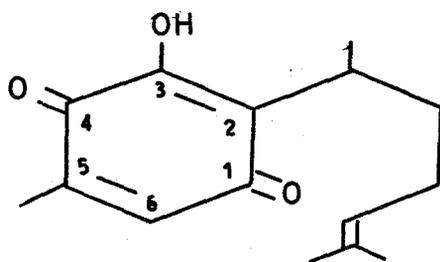
Un compuesto natural, extraíble de la flora mexicana, que ha llamado la atención de los químicos de este país desde hace mucho tiempo es el Acido Piptzahoico.

Este compuesto, llamado comúnmente PEREZONA, es una quinona natural presente en la raíz de una planta silvestre del género *Perezia*, que crece principalmente en los estados de México Michoacán y Morelos.

La perezona cristaliza a partir de las disoluciones del extracto en hexano en forma de escamas amarillas. Tiene una masa molar de $248.31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y una temperatura de fusión de $103-104^\circ\text{C}$.

En 1852 fue consignada por primera vez en México, por Leopoldo Río de la Loza, aunque se sabe que sus propiedades curativas se aprovechaban antes de esa fecha.

Su estructura se determinó por espectroscopía en 1965.



A partir de ese año, se han realizado en el país diversos estudios relacionados con el compuesto en diferentes áreas de la química. En el área de la analítica, las investigaciones realizadas permiten disponer de un número apreciable de datos en relación con sus propiedades ácidas y complejantes, en disolventes constituidos por alcoholes y sus mezclas con agua. La

mayoría de estos datos no pueden correlacionarse debido a la --
diversidad de los disolventes utilizados en las investigaciones

De la estructura de la perezona se infiere fácilmente que -
puede presentar propiedades ácido-básicas, complejantes y oxidantes,
las cuales han sido ya confirmadas. De ellas se han explotado
principalmente las primeras dos lo que ha conducido a la de--
terminación de las constantes de disociación en varios disolventes
y, a la observación de la formación de complejos con algunos
iones metálicos.

Debido a que los datos acerca de las propiedades redox de -
la perezona son escasos, el interés de este trabajo consiste en
estudiar:

- * El comportamiento electroquímico general
de la perezona
- ** La variación de sus propiedades redox con -
la acidez de medio.
- *** La reacción de reducción electroquímica
del compuesto.

La comparación de los resultados experimentales obtenidos,
con los que se han citado en la literatura. permite decidir si -
la perezona sigue el modelo de comportamiento general de las quinonas.

Para el desarrollo de esta investigación resultan idóneos -
los métodos electroquímicos: De éstos se elige la polarografía --
clásica porque permite estudiar las reacciones en las que inter-
vienen fenómenos químicos tales como los de intercambio de pro-
tones, electrones y otras partículas. Además, en la literatura-
se describe el comportamiento polarográfico de algunas quinonas-
en diversos medios.

El medio experimental en el que se realiza la investigación es metanol-agua al 50% en peso, con el p^H amortiguado mediante sustancias apropiadas. Dicha elección se debe a que: 1o) En este medio la solubilidad de las quinonas en general y de la perezona en particular, es satisfactoria. 2o) La formación de pares iónicos en este medio es aún despreciable puesto que la constante dieléctrica de éste es de 56. 3o) Se conocen disoluciones patrón de p^H en este medio, que permiten calibrar el equipo de determinación potenciométrica.

Para alcanzar los objetivos planteados se desarrolla el siguiente

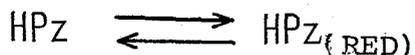
PLAN DE TRABAJO EXPERIMENTAL

A/ Se determina, en el medio que se estudia, mediante el método potenciométrico, el valor de la constante de disociación de la perezona en el equilibrio:



En lo sucesivo, HPz simboliza la perezona y Pz^- , el anión perezonato.

B/ Se estudia la rapidez del sistema redox:

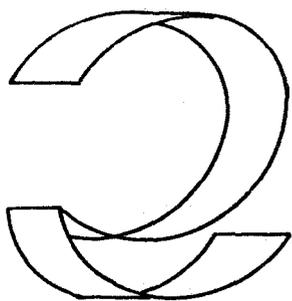


En adelante, la perezona reducida se simbolizará por $HPz_{(red.)}$

Para estudiar la rapidez del equilibrio 1.2 se requiere, -- primeramente, determinar el número de electrones involucrados en la reducción de la perezona. Esto es posible mediante una reacción química redox de la que se conozca la estequiometría ó mediante una electrólisis. Alternativamente, se puede conocer el intercambio electrónico mediante una valoración amperométrica.

Posteriormente, el estudio de la relación existente entre --

dos de las variables del comportamiento electroquímico (intensidad de corriente y potencial de electrodo), permitirá definir un criterio acerca de la rapidez del sistema. Si los datos obtenidos, conducen a la conclusión de que el sistema es rápido, será conveniente también estudiar la variación del potencial de media onda del sistema a partir de las curvas Intensidad de corriente-potencial aplicado al electrodo en disoluciones amortiguadoras--de pH , preparadas en el medio.



CONSIDERACIONES TEORICAS

"Nada es nuevo, excepto la forma
en que se coloca"

W.DURANT

2.1 CONCEPTOS ELECTROQUIMICOS FUNDAMENTALES³⁻⁵

2.1.1 FENOMENOS EN EL CIRCUITO ELECTROQUIMICO

Considérese el esquema de la figura 2.0:

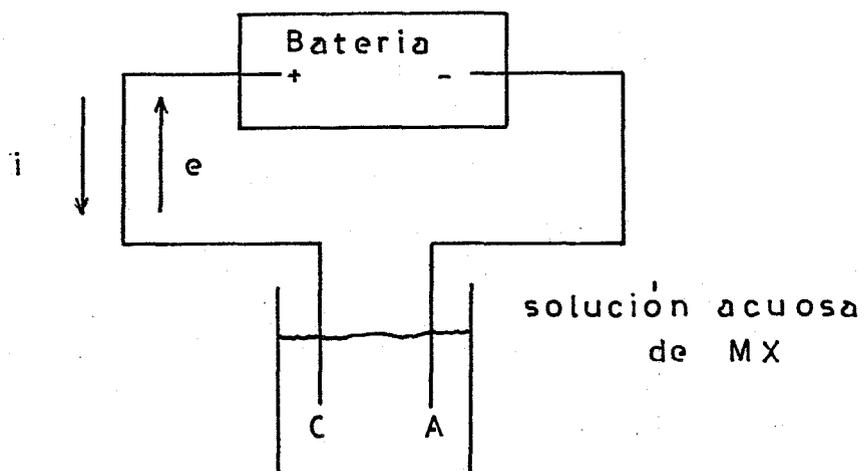


fig. 2.0

Una batería suministra una corriente directa a través de dos con ductores metálicos A y C, y un medio conductor iónico constituído por una disolución de la sal MX . Para estudiar este sistema, deben considerarse tres partes fundamentales: el conductor metálico, la disolución y la interfase metal-disolución.

En los conductores metálicos, llamados electrodos, la corriente circula mediante el movimiento de los electrones. Por convenio, se considera que los electrones se mueven en dirección opuesta a la de la corriente. En la disolución, el transporte de la corriente ocurre por migración de los iones M^+ y X^- hacia los electrodos. En la interfase metal-disolución, el paso de la corriente ocurre por un intercambio de electrones entre el metal y las especies susceptibles de oxidarse ó reducirse, llamadas especies electroactivas. El resultado de las transformaciones que ocurre en la interfase electrodo-disolución, se denomina reacción electroquímica.

La electroquímica se refiere al estudio de los fenómenos asociados por el intercambio electrónico en la interfase metal-disolución, también denominada transferencia de carga y, los fenómenos asociados con el movimiento de las partículas cargadas ó sin carga, en la disolución, denominado transferencia de masa.

Durante el transcurso de una reacción electroquímica se consume en la vecindad del electrodo. Esta reacción se detendría al agotarse la especie electroactiva en dicha vecindad, si no fuera por los fenómenos de transporte responsables de reponer la materia consumida en esa zona. Estos fenómenos de transporte son: la migración, la convección y la difusión.

La migración se presenta siempre que una especie cargada se encuentre sometida al campo eléctrico existente entre los dos electrodos a los cuales se aplica una diferencia de potencial. En la convección, la transferencia de masa se logra poniendo en movimiento la disolución con respecto al electrodo por medios me cánicos. Con ésto, la composición de la disolución se mantiene homogénea en la vecindad del electrodo. Por último, la difusión tiene lugar cuando la desaparición de la sustancia electroactiva en la superficie del electrodo, provoca un gradiente de concentración para dicha sustancia, entre la superficie del electrodo y la disolución, la sustancia difunde desde zonas de más alta concentración hacia las de menor concentración.

El estudio experimental de la transferencia de masa puede simplificarse si se considera cada fenómeno por separado. Experi mentalmente, esto se logra reduciendo la migración hasta hacerla despreciable frente a los otros dos modos de transporte. Para ello se introduce una sal inerte, altamente disociada, denominada electrolito soporte, en el disolvente de trabajo, de manera que su concentración sea mucho mayor que la de la sustancia en estudio. En consecuencia, el transporte de dicha sustancia ocurrirá casi exclusivamente por difusión y convección.

2.1.2 REDUCCION Y OXIDACION QUIMICA Y ELECTROQUIMICA.

Las reacciones de intercambio de electrones pueden clasificarse en dos tipos: reacciones electroquímicas, en las que el in tercambio electrónico se produce en la interfase disolución-electro do y, reacciones químicas redox, en las que la transferencia de electrones se produce entre el reductor de un sistema y el oxidante de otro, en el seno de una disolución. La diferencia en-

tre ambos tipos de reacciones estriba en que la primera siempre se produce asociada al proceso de electrólisis, para el cual se puede optar por un montaje como el de la fig. 2.0, y la segunda, se produce por simple mezcla de las disoluciones del oxidante y del reductor de diferentes sistemas, siempre que la termodinámica y la cinética de la misma sean favorables a la realización de la reacción.

Dos compuestos estables que se interconvierten por ganancia ó pérdida de un sólo electrón, forman un sistema simple. Todos los sistemas electroquímicos que involucran la transferencia de uno ó más electrones, se pueden caracterizar por el potencial normal de electrodo, E° . En medio acuoso, los potenciales normales de electrodo se refieren al par H_2/H^+ , al cual se le asigna un potencial de CERO voltio a una atmósfera de presión y a cualquier temperatura. Similarmente, en los medios orgánicos e hidro orgánicos, el potencial de un sistema simple puede referirse a un patrón escogido apropiadamente. El ordenamiento de los valores de los potenciales normales de los diversos sistemas redox, permite establecer una escala de potencial. En esta escala, la posición de los pares redox considerados permite inferir la fuerza relativa de los mismos.

Hasta aquí se ha supuesto que la transferencia de electrones entre dos compuestos ó entre un compuesto y un electrodo, es instantánea, es decir, que para oxidar al reductor de un par redox de potencial normal E_1° , basta con ponerlo en contacto con el oxidante de un par redox de potencial normal E_2° , donde $E_2^\circ > E_1^\circ$ ó con un electrodo sumergido en la disolución que tenga un potencial $E > E_1^\circ$. Esto no siempre se observa. Además de las consideraciones

termodinámicas debe considerarse el aspecto cinético, esto es, las velocidades de transferencia de masa y de carga que también limitan el fenómeno electroquímico. Cuando la velocidad de transferencia de carga es menor que la de la transferencia de masa, se dice que el sistema es lento. Si, por el contrario, la velocidad de transferencia de carga es mayor que la de la masa, se dice que el sistema es rápido.

2.1.3 CONCEPTO DE CURVAS DE INTENSIDAD DE CORRIENTE-POTENCIAL, CURVAS i - E , EN SISTEMAS SIMPLES.- CONSIDERACIONES CUALITATIVAS.

Durante el desarrollo de una reacción electroquímica, tienen lugar cambios tanto en la naturaleza como en la concentración de la sustancia en disolución. El proceso electroquímico puede ser influenciado por cuatro variables relacionadas entre sí: i , E , C y t . Donde E , es el potencial aplicado en los bornes de dos electrodos sumergido en una disolución electrolítica; i , la corriente que circula en el circuito exterior; C , la concentración de la especie electroactiva y t , el tiempo. Se tiene:

$$f(i, E, C, t) = 0$$

Para reducir las variables que influyen en la reacción electroquímica, se puede operar de tal forma que el transporte de la sustancia electroactiva desde el seno de la disolución hacia el electrodo, se lleve a cabo a velocidad constante, esto es, en régimen de difusión estacionario. De esta forma el fenómeno electroquímico resulta independiente del tiempo. Se tiene:

$$f(i, E, C) = 0$$

En esta relación se puede mantener constante una de las tres variables E , i ó C y estudiar la relación entre las otras dos.

Si la concentración, C se mantiene constante, se tiene:

$$f(i, E) = 0$$

Para esto se requiere que la cantidad de sustancia consumida durante el proceso electroquímico, sea prácticamente despreciable frente a la cantidad total inicialmente presente, para lo cual, la intensidad de la corriente deberá ser suficientemente pequeña. Ello es posible si se usan electrodos de pequeña superficie -del orden del milímetro cuadrado- llamados microelectrodos. El proceso en el que intervienen éstos, se llama microelectrólisis.

La gráfica de $f(i, E) = 0$, se denomina curva de intensidad-potencial ó curva i-E. La determinación de las curvas i-E mediante una microelectrólisis y en régimen de difusión estacionario, da lugar a un método experimental denominado voltamperometría.

En la figura 2.1, se representa un montaje simple para determinar las curvas i-E.

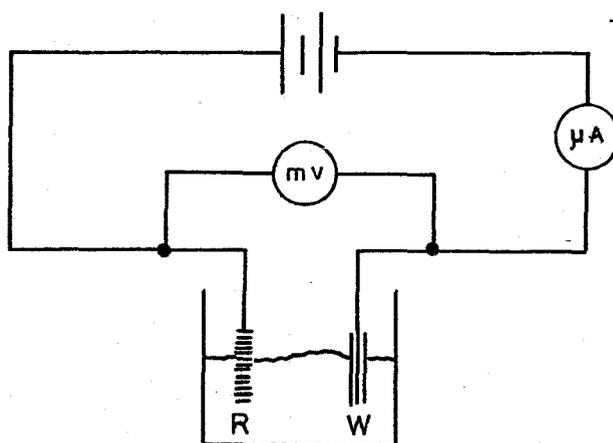


fig. 2.1

Se impone una diferencia de potencial entre dos electrodos; en uno de ellos se lleva a cabo la microelectrólisis y se le llama electrodo de trabajo W, en el otro, el potencial es conocido y constante, por tanto, es un electrodo de referencia R,

Este montaje presenta el inconveniente de que la diferencia de potencial existente realmente entre los electrodos, no

corresponde exactamente al potencial de electrólisis, puesto que debe tomarse en cuenta la caída óhmica entre los dos electrodos. En condiciones de macroelectrólisis, la intensidad de la corriente varía como consecuencia del consumo de materia debido a la reacción electroquímica. Por tanto, no puede asegurarse el control riguroso del potencial del electrodo de trabajo. En consecuencia, este montaje se usa únicamente si la caída óhmica es despreciable, o sea, si las disoluciones tienen baja resistencia y si se registran intensidades pequeñas de corriente. Cuando no es posible ésto, se prefiere el empleo de tres electrodos, los cuales son: el electrodo de referencia, R , el electrodo de trabajo, W y el electrodo auxiliar, A . En la figura 2.3, se representa el montaje de tres electrodos:

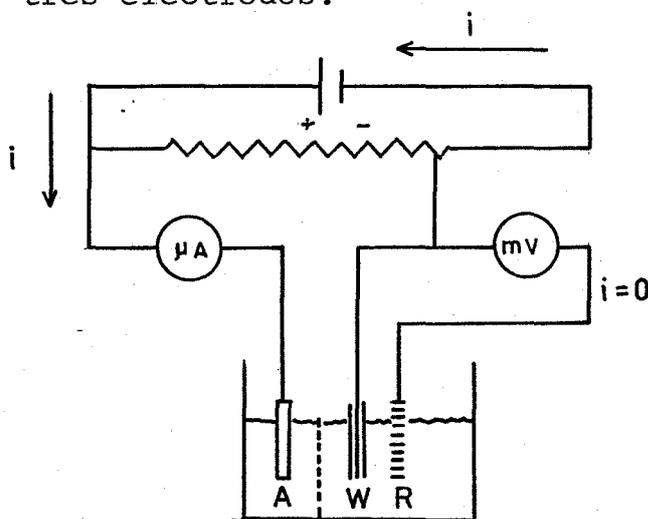


fig. 2.2

En este nuevo montaje, la corriente circula principalmente entre el electrodo W y el electrodo A . El electrodo R permite fijar el valor del potencial del electrodo W , sin que por esa parte del circuito circule una corriente apreciable. No obstante las ventajas de este montaje, frente al anterior, todavía pueden presentarse fluctuaciones, tanto de la corriente como del potencial

entre barras, son las concentraciones de las dos especies en la disolución.

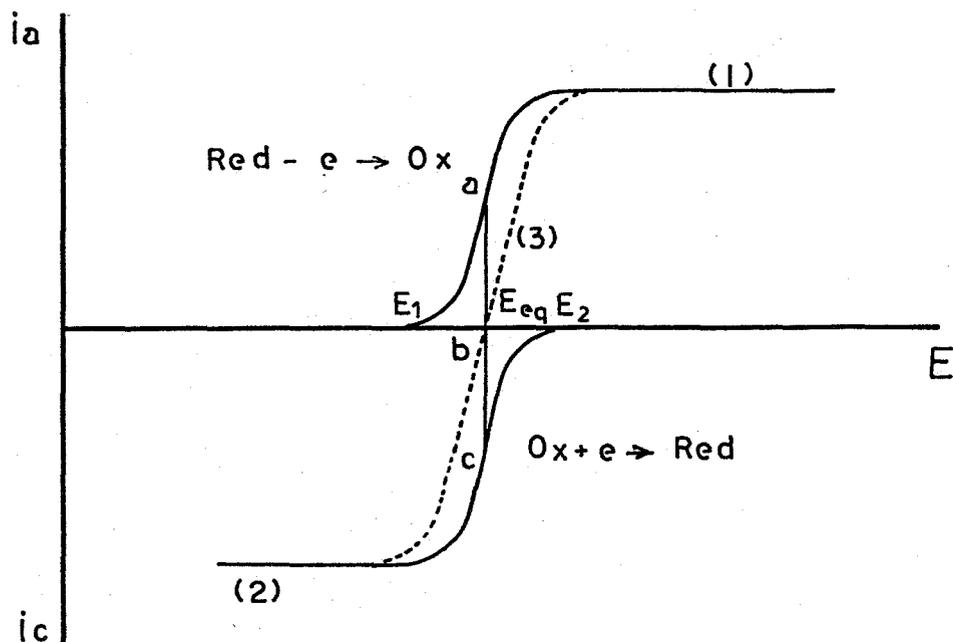


fig. 2.3

2.1.3.3 Curvas i - E de sistemas rápido y lento.- Las curvas de la figura 2.3 representan el comportamiento electroquímico de un sistema rápido. En particular, si se considera la curva (3) de la figura 2.3 que representa el caso de una disolución que contiene al oxidante y al reductor de un mismo par, se observa que la oxidación ó la reducción netas pueden llevarse a cabo variando ligeramente el potencial de electrodo, del valor del potencial de equilibrio.

Ciertos sistemas redox no producen curvas i - E de la forma general de la figura 2.3. Las ondas anódica y catódica se desarrollan en zonas de potencial muy diferentes, figura 2.4. En estas condiciones es imposible realizar una oxidación ó una reducción a una velocidad observable, en la vecindad del potencial de equilibrio. En este caso se dice que el sistema es lento.

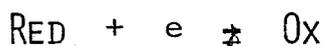
del electrodo de trabajo. Estos inconvenientes se subsanan empleando un regulador automático de la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo. Este dispositivo se conoce como potenciostato.

2.1.3.2 Curvas i-E de las especies en disolución.- Cuando se efectúa una reacción electroquímica, el intercambio de electrones en la superficie del electrodo, ocurre a una velocidad que depende del potencial aplicado al electrodo. La corriente i, por tanto, sigue las mismas variaciones que las del intercambio electrónico. Por otro lado, el transporte de las especies electroactivas desde el seno de la disolución a la superficie del electrodo, se gobierna por dos factores: primero, la conducción y segundo el gradiente de concentración existente en una delgada capa alrededor del electrodo, denominada capa de difusión de Nernst.

La forma de las curvas i-E depende de la composición de la disolución. Se pueden considerar tres casos: 1) Disolución del reductor sólo; 2) Disolución del oxidante sólo y 3) Disolución conteniendo al oxidante y al reductor de un mismo par redox.

CASO 1.- En la disolución está presente sólo el reductor.

La reacción característica es:



A medida que el potencial E del electrodo de trabajo crece, se observa que la corriente i -inicialmente nula- aumenta rápidamente a partir de un cierto potencial y alcanza progresivamente un valor constante. En la primera etapa, el aumento de potencial va acompañado de un aumento de velocidad de intercambio de los electrones y, por tanto, de un incremento en la corriente. Pero la

disminución local de la concentración del reductor, debido a la reacción en el electrodo, implica finalmente que el factor limitante sea la cinética de la transferencia de masa; en ese caso, la intensidad de corriente se vuelve independiente del potencial y la difusión es el fenómeno que limita el valor de la corriente máxima, consecuentemente denominada corriente límite de difusión. Ya se ha planteado que la difusión se origina por el gradiente de concentración provocado por el consumo de sustancia electroactiva en la superficie del electrodo, de modo que la corriente límite de difusión, i_d , es proporcional a la concentración de la sustancia electroactiva en la disolución. En esta propiedad se basan algunos métodos electroquímicos de análisis cuantitativo.

Otra característica importante de la curva i - E para reacciones electroquímicas que involucran solamente el intercambio electrónico, es el potencial de media onda, $E_{1/2}$. Este es el potencial al cual la corriente i , es igual a la mitad de i_d y es aproximadamente igual al potencial normal E° del sistema. En la figura 2.3(1) se muestra este caso.

CASO 2.- Solamente el oxidante está presente en la disolución. En este caso se obtiene una corriente catódica que crece con el desplazamiento del potencial hacia valores más negativos. Al igual que en el caso 1, se encuentra que $E_{1/2}$, es muy próximo a E° y también que i_d es proporcional a la concentración de la sustancia que se reduce en el electrodo de acuerdo a la reacción:



La curva (2) de la fig. 2.3 es representativa de este caso.

CASO 3.- En la disolución están presentes el oxidante y el reductor de un mismo par.

En este caso, el fenómeno es aditivo. La curva i - E que se obtiene es la suma de las curvas de las especies individuales, esto se muestra en la figura 2.3 curva (3). Si E_1 es el potencial por encima del cual sólo puede ocurrir la oxidación de Red y E_2 el potencial por debajo del cual sólo puede observarse la reducción de Ox, de nuevo pueden considerarse tres casos de acuerdo a la variación del potencial del electrodo, E ,:

a) Si E tiene un valor comprendido entre E_1 y E_2 , se producirán simultáneamente la oxidación y la reducción. La corriente i , que circula por el circuito, es la suma algebraica de las corrientes catódica i_c , y anódica i_a , al potencial E : $i = i_a + i_c$. En la figura 2.3, i_c corresponde al tramo b-c e i_a corresponde al tramo a-b.

b) Si E es menor que E_1 , solamente ocurrirá la reducción de Ox ó si E es mayor que E_2 , ocurrirá solamente la oxidación de Red.

c) Cuando E es tal que $|i_c| = |i_a|$ las corrientes anódica y catódica se cancelan mutuamente. Por tanto no se observa paso de corriente en el circuito externo. Sin embargo, los dos fenómenos, oxidación y reducción, ocurren simultáneamente. En este caso, el potencial E se denomina potencial de equilibrio, E_{eq} . El potencial de equilibrio puede calcularse con la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|Ox|}{|Red|}$$

en la que R es la constante de los gases, F la constante de Faraday, n el número de electrones intercambiados y, las cantidades

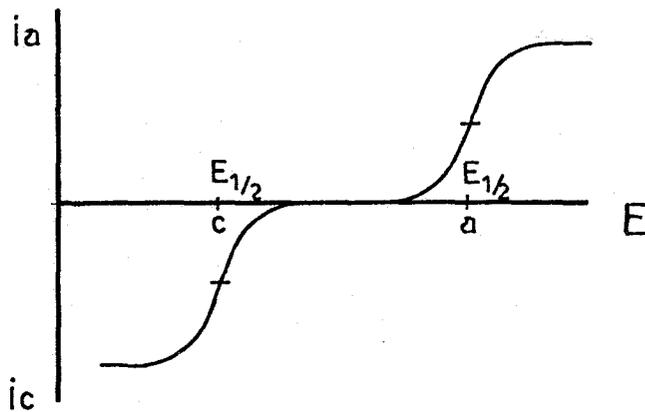


fig. 2.4

2.1.3.4 Conceptos de Dominio de Electroactividad y de Corriente residual.- La meseta de la corriente límite de difusión de una curva i - E , no se observa cuando se verifica la oxidación ó la reducción del disolvente ó del electrolito soporte debido a la elevada concentración de estas especies en la disolución. Tampoco se observa cuando el mismo electrodo de trabajo se oxida ó se reduce sin transporte de materia. En estas circunstancias, la disminución local de especies oxidables ó reducibles, es insignificante. Tales curvas se obtienen si el potencial del electrodo de trabajo se hace muy positivo ó muy negativo. En la figura 2.5 se presenta una curva que ejemplifica este comportamiento.

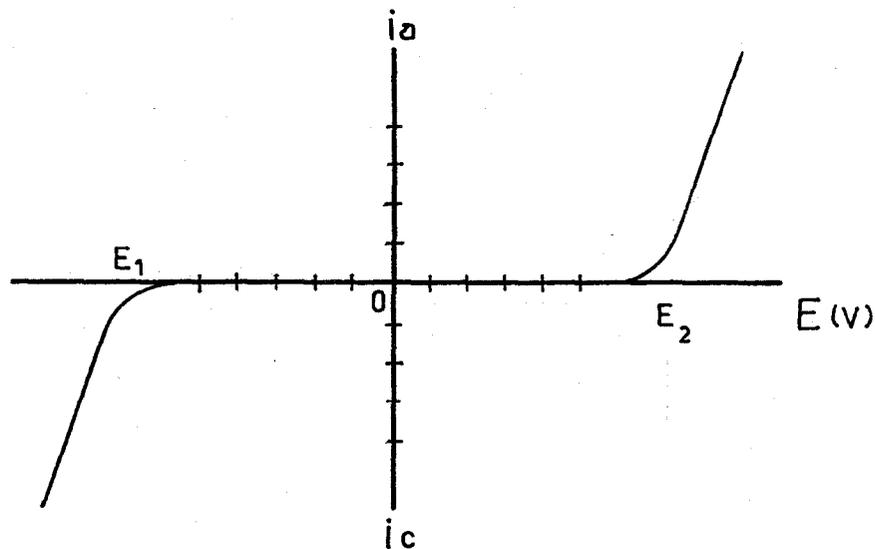


fig 2.5

El intervalo de potencial comprendido entre las líneas verticales que cortan el eje de potencial en E_1 y E_2 se denomina dominio de electroactividad del sistema. En este caso, el sistema lo constituyen: el medio disolvente, el electrodo y el electrolito soporte.

Si la curva de la figura 2.5 se traza a una sensibilidad alta, se encuentra que hay una corriente muy pequeña circulando en el sistema. Esta pequeña corriente, llamada corriente residual, puede deberse, ya sea a la oxidación ó reducción de trazas de impurezas inevitablemente presentes en el medio, ó a fenómenos capacitivos en el electrodo ó a la oxidación ó reducción de películas adsorbidas en la superficie del electrodo.

2.1.4 ECUACION DE LA CURVA i - E EN SISTEMAS SIMPLES.- CONSIDERACIONES CUANTITATIVAS.

2.1.4.1 Introducción .- La ecuación de la curva i - E es la relación matemática entre la intensidad de corriente que circula en el electrodo de trabajo y el potencial que se aplica en este electrodo.

En esta sección se establece una ecuación tomando en cuenta las condiciones y restricciones que ya se han especificado. En este caso es necesario considerar las expresiones matemáticas de las transferencias de masa y de carga sucesivamente. Finalmente, se comparan estos dos fenómenos teniendo en mente que en la superficie del electrodo no hay creación ni acumulación de carga ó de materia.

2.1.4.2 Estudio de la transferencia de masa.- La ecuación que gobierna el transporte de una sustancia en disolución hacia una su-

perficie plana en contacto con élla es:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_{(x)} \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (2.1.1)$$

en la que x es la distancia de un punto dado de la disolución a la superficie del plano, C es la concentración de la sustancia en este punto al tiempo t y D es el coeficiente de difusión de esta sustancia, en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. La función $V_{(x)}$ es la componente, normal al plano, de la velocidad relativa de la disolución, expresada en cm s^{-1} . En el caso de difusión pura, en la cual la disolución no se mueve con respecto al plano, se tiene $V_{(x)} = 0$. Sin embargo, es frecuente el uso de técnicas en las que el transporte de la disolución al electrodo, involucra la difusión y la convección. Esta combinación de los dos fenómenos se denomina difusión convectiva.

Una de las técnicas en las que el transporte al electrodo se produce por difusión convectiva es la del electrodo giratorio, que consiste en un disco metálico con una cara expuesta a la disolución, que al girar pone en movimiento el líquido y lo hace fluír hacia la superficie del disco. Al registrar una curva i - E usando este electrodo, es necesario que el barrido de potencial sea suficientemente lento, para que en cualquier momento se alcance un estado estacionario en el transporte de la materia. En estas condiciones se tiene $\partial C / \partial t = 0$, para cualquier valor de x , y la ec. 2.1.1 se reduce a:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_{(x)} \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (2.1.2)$$

con las condiciones límite siguientes:

Si $x \rightarrow \infty$: $\partial C / \partial x = 0$; $C = C_s$ (concentración en la disolución)

Si $x = 0$: $C = C^*$ (conc. en la superficie del electrodo)

La resolución de la ecuación diferencial 2.1.2 conduce a la expresión siguiente para el gradiente de concentración en la vecindad del electrodo:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{C_s - C^*}{\delta} \quad (2.1.3)$$

El significado físico que se le puede atribuir a δ , cuyo origen es matemático, es la abscisa del punto en el cual la tangente desde C^* intersecta la línea $C = C_s$, figura 2.6.

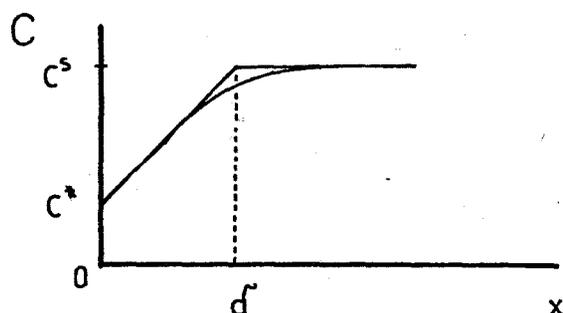


fig. 2.6

Esto es la aproximación, hecha previamente por Nernst, con consideraciones puramente empíricas, según las cuales el cambio de concentración ocurre solamente en una delgada capa llamada por él capa de difusión.

Para el electrodo giratorio se ha demostrado⁵ que:

$$\delta = 1.61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (2.1.4)$$

donde ν es la viscosidad del medio y ω la velocidad de giro del electrodo, expresado en Hz. De acuerdo a la ec. 2.1.4, el espesor de la capa de difusión es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de rotación.

En la zona próxima al electrodo, a distancias menores que δ , existe un gradiente de concentración que origina el transporte de las especies por difusión, pero a distancias superiores, en puntos suficientemente alejados del electrodo, la concentración es

uniforme, pues el movimiento mantiene la disolución homogénea.

De acuerdo a la primera ley de Fick, el flujo de materia que llega a un electrodo prácticamente plano es:

$$\Phi^{\circ} = D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \text{ plano} \quad (2.1.5)$$

tomando en cuenta la ec. 2.1.3 se tiene:

$$\Phi^{\circ} = \frac{D}{\delta} (C_s - C^*) \quad (2.1.6)$$

Otro electrodo muy empleado para el estudio de procesos electroquímicos es el electrodo de gotas de mercurio, E.G.M. Este se obtiene haciendo fluír por gravedad, mercurio a través de un tubo capilar, colocado verticalmente, en cuyo extremo se forma una gota de mercurio que va creciendo y después de alcanzar un determinado tamaño, se desprende, iniciándose inmediatamente el crecimiento de otra gota en las mismas condiciones que la precedente.

Al considerar el transporte de materia hacia el E.G.M., debe tomarse en cuenta que la gota es aproximadamente una esfera en expansión y, en consecuencia, debe pensarse en el movimiento radial de la disolución hacia la superficie de la esfera a causa de su crecimiento. Este movimiento produce la convección y, por tanto, el transporte de materia también tiene lugar por difusión convectiva. La velocidad de convección, calculada a partir del crecimiento del radio de la esfera, es igual a $a^3/3r^2$, donde a es el radio de la esfera a un tiempo dado y r la distancia de un punto de la disolución al centro de la esfera. En este caso se tiene:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2\partial C}{r\partial r} \right) - \frac{a^3}{3r^2} \frac{\partial C}{\partial r} \quad (2.1.7)$$

Las condiciones límite son:

$$C = C_s \quad \text{para } t = 0, \quad r > 0$$

$$C = C^* \quad \text{para } t > 0, \quad r = r_0$$

$$C = C_s \quad \text{para } t > 0, \quad r \rightarrow \infty$$

donde r_0 es el radio de la esfera, igual a $at^{1/3}$, puesto que se supone que el volumen de la gota aumenta a una velocidad $(4/3)a^3$.

La ec. 2.1.7 puede expresarse en función de la distancia a la superficie del electrodo: $x = r - r_0 = r - at^{1/3}$. Como el radio máximo de la gota es muy superior a la distancia de difusión, sólo es necesario considerar los términos en los que $x/at^{1/3} \ll 1$.

Con esta simplificación, despreciando el segundo término del paréntesis, la ec. 2.1.7 toma la forma :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) + \frac{2x\partial C}{3t\partial x} \quad (2.1.8)$$

Al resolver la ecuación diferencial se obtiene la expresión siguiente para el gradiente de concentración en la superficie del electrodo:

$$\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = \left(\frac{7}{3\pi Dt} \right)^{1/2} (C_s - C^*) \quad (2.1.9)$$

También, como en el caso del electrodo giratorio, puede establecerse el espesor de la capa de difusión como:

$$\delta = \left(\frac{3}{7\pi} Dt \right)^{1/2} \quad (2.1.10)$$

de donde resulta que dicho espesor aumenta con la raíz cuadrada del tiempo.

Nuevamente puede establecerse que el flujo de materia que llega al E.G.M. es:

$$\phi^{\circ} = \frac{D}{\delta} (C_s - C^*) \quad (2.1.10')$$

donde δ se expresa por la ec. 2.1.10.

En lo sucesivo, se usará la relación:

$$K_D = \frac{D}{\delta} \quad (2.1.11)$$

que caracteriza la velocidad de las partículas. En disoluciones acuosas, esta relación es del orden de 10^{-2} a 10^{-4} cm s^{-1} . Se ha observado experimentalmente que, para sistemas simples, los valores K_D difieren poco para OX y RED en el equilibrio:



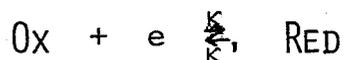
Las ecuaciones de flujo se reducen entonces a :

$$\phi_{\text{Ox}}^{\circ} = K_D (|\text{OX}| - C_{\text{Ox}}^*) \quad (2.1.12)$$

$$\phi_{\text{Red}}^{\circ} = K_D (|\text{RED}| - C_{\text{Red}}^*) \quad (2.1.13)$$

en las que $|\text{OX}|$ y $|\text{RED}|$ son las concentraciones en la disolución y C_{Ox}^* y C_{Red}^* son las concentraciones al electrodo.

2.1.4.3 ESTUDIO DE LA TRANSFERENCIA DE CARGA .- Cada una de las dos reacciones opuestas del proceso simple:



tienen constantes de velocidades κ y κ' . La velocidad global del proceso puede escribirse como:

$$V = \kappa C_{\text{Ox}}^* - \kappa' C_{\text{Red}}^* \quad (2.1.14)$$

La cantidad de corriente que circula por unidad de área del electrodo en la unidad de tiempo, se llama densidad de corriente, J , y se expresa:

$$J = -FV \quad (2.1.15)$$

ó

$$J = -F(\kappa C^*_{Ox} - \kappa' C^*_{Red}) \quad (2.1.16)$$

En esta expresión, F es la constante de Faraday y el signo negativo obedece al convenio de que las corrientes de reducción tienen valores negativos.

Las constantes de velocidad κ y κ' han sido tema de interpretaciones teóricas similares a aquellas involucradas en la teoría de velocidades absolutas en cinética química clásica. En particular, se ha demostrado que las constantes pueden expresarse por:

$$\kappa = A \exp \frac{-\Delta G^{\rightarrow*}}{RT} \quad (2.1.17)$$

$$\kappa' = A' \exp \frac{\Delta G^{\leftarrow*}}{RT} \quad (2.1.18)$$

donde A y A' son constantes a una temperatura dada, y $\Delta G^{\rightarrow*}$ y $\Delta G^{\leftarrow*}$ son las energías libres de activación de las reacciones $Ox \rightarrow Red$ y $Red \rightarrow Ox$ respectivamente.

Las energías libres tienen dos componentes, una que es independiente de parámetros eléctricos y otra que depende del potencial normal E° del sistema Ox/Red y del potencial E , del electrodo.

$$\Delta G^{\rightarrow*} = \Delta G^{\rightarrow\ddagger} + \alpha F(E - E_o) \quad (2.1.19)$$

$$\Delta G^{\leftarrow*} = \Delta G^{\leftarrow\ddagger} + (\alpha - 1) F(E - E_o) \quad (2.1.20)$$

El coeficiente α , llamado coeficiente de transferencia, se introdujo originalmente con bases puramente empíricas. Muchas de-

terminaciones experimentales han demostrado que, en sistemas simples rápidos, α vale aproximadamente 0.5 en ciertos dominios de potencial. Actualmente este parámetro se fundamenta en consideraciones mecánico-cuánticas.

Si $E = E_0$, las ecuaciones 2.1.19 y 2.1.20 se modifican:

$$\Delta \vec{G}^* = \Delta \vec{G}_0^*$$

$$\Delta \overleftarrow{G}^* = \Delta \overleftarrow{G}_0^*$$

si además las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales, entonces:

$$A \exp \left[\frac{-\Delta \vec{G}_0^*}{RT} \right] = A' \exp \left[\frac{-\Delta \overleftarrow{G}_0^*}{RT} \right] = \kappa^0 \quad (2.1.21)$$

Las ecuaciones 2.1.17 y 2.1.18 pueden escribirse como:

$$\kappa = \kappa^0 \exp \left[\frac{-\alpha F}{RT} (E - E_0) \right] \quad (2.1.22)$$

$$\kappa' = \kappa^0 \exp \left[\frac{(1-\alpha) F}{RT} (E - E_0) \right] \quad (2.1.23)$$

El potencial E_0 es característico del par Ox/Red

$$E_0 = - \frac{\Delta G_0}{F} \quad (2.1.24)$$

donde ΔG_0 es la energía libre estándar de la reacción y es independiente del electrodo.

La constante κ^0 , llamada constante de velocidad de transferencia de carga, no depende únicamente del par Ox/Red sino también del medio, la temperatura y la naturaleza del electrodo.

2.1.4.4 ECUACION DE LA CURVA i - E .- Considérese una reacción electroquímica en la que la cantidad de materia de Ox que llega al electrodo por unidad de tiempo y por unidad de área, es igual a la que se consume por unidad de tiempo y por unidad de área:

$$\phi_{Ox}^{\circ} = v \quad (2.1.25)$$

Además, la cantidad de materia de OX que se consume es igual a la cantidad de materia de RED que se forma. Entonces:

$$\phi_{Ox}^{\circ} + \phi_{Red}^{\circ} = 0 \quad (2.1.26)$$

Igualando las ecuaciones 2.1.14 y 2.1.25, se tiene:

$$\phi_{Ox}^{\circ} = \kappa C_{Ox}^* - \kappa' C_{Red}^* \quad (2.1.27)$$

despejando C_{Ox}^* y C_{Red}^* de las ecuaciones 2.1.12 y 2.1.13 respectivamente y sustituyendo en 2.1.27 se tiene:

$$J = F \frac{\kappa' |RED| - \kappa |OX|}{1 + \frac{\kappa}{K_{Ox}^D} + \frac{\kappa'}{K_{Red}^D}} \quad (2.1.28)$$

Sustituyendo en 2.1.29 las expresiones para κ y κ' (ecuaciones 2.1.22 y 2.1.23) se tiene la ecuación general de la curva i-E:

$$J = \frac{F \left[|RED| \exp\left(\frac{(1-\alpha)F(E-E_0)}{RT}\right) - |OX| \exp\left(\frac{-\alpha F(E-E_0)}{RT}\right) \right]}{\frac{1}{\kappa^{\circ}} + \frac{1}{K_{Ox}^D} \exp\left[\frac{-\alpha F(E-E_0)}{RT}\right] + \frac{1}{K_{Red}^D} \exp\left[\frac{(1-\alpha)F(E-E_0)}{RT}\right]} \quad (2.1.30)$$

considerando que $K_{Ox}^D \approx K_{Red}^D$ y expresando éstos como K_D , se tiene:

$$J = F K_D \frac{[OX] \exp\left[\frac{(1-\alpha)F(E-E_0)}{RT}\right] - [RED] \exp\left[\frac{-\alpha F(E-E_0)}{RT}\right]}{\frac{K_D}{\kappa^{\circ}} + \exp\left[\frac{-\alpha F(E-E_0)}{RT}\right] + \exp\left[\frac{(1-\alpha)F(E-E_0)}{RT}\right]}$$

(2.1.31)

2.1.4.5 VELOCIDAD DE UN SISTEMA SIMPLE.- La ecuación 2.1.31 involucra cuatro parámetros de los cuales tres (E_0 , κ° y α) son característicos de la transferencia de carga mientras que el cuarto, K_D es característico de la transferencia de masa.

Los fenómenos de transferencia de masa y carga, pueden compararse por la relación adimensional κ°/K_D . Puede demostrarse que si $(\kappa^\circ/K_D) > 100$ ó si $(\kappa^\circ/K_D) < 0.01$, E puede expresarse como una función sencilla de J, y las regiones anódica y catódica de la curva i-E se representan en las figuras 2.3 (3) y 2.4 .

Los conceptos de sistemas rápido y lento pueden entonces aclararse y definirse cuantitativamente en términos de parámetros que tienen un significado cinético.

En los casos que se estudian a continuación se toman en cuenta los valores relativos de κ° y K_D , lo que implica que se trata de un concepto relativo, en el que se comparan las cinéticas de transferencia de masa y de carga.

CASO A/ SISTEMA RAPIDO: $\kappa^\circ/K_D > 100$

En este caso, el valor K_D / κ° es despreciable con respecto a los términos exponenciales de la ec. 2.1.31 que puede simplificarse a:

$$E = E_0 + \frac{RI}{F} \ln \frac{J - J_{\text{lím Ox}}}{J_{\text{lím Red}} - J} \quad (2.1.32)$$

El término logarítmico también puede expresarse en función de las corrientes, i, en miliamperio.

$$E = E_0 + \frac{RI}{F} \ln \frac{i - i_{\text{Ox}}}{i_{\text{Red}} - i} \quad (2.1.33)$$

siendo i_{Ox} e i_{Red} las respectivas corrientes límites de la difusión de OX y RED definidas en la sección 2.1.3.2.

La ec. 2.1.33 es clásica de las curvas i - E de un sistema redox simple rápido. La curva corresponde a la figura 2.3.

También en la sección 2.1.3.2 se definió el potencial de media onda, $E_{1/2}$. En presencia del oxidante y del reductor de un mismo par, el potencial $E_{1/2}$ corresponde al potencial del electrodo al que la corriente es la semisuma algebraica de las corrientes límites de oxidación y de reducción.

$$i = \frac{i_{\text{Red}} + i_{\text{Ox}}}{2} \quad (2.1.34)$$

al sustituir 2.1.34 en 2.1.33, se tiene:

$$E_{1/2} = E_0$$

Como puede observarse, el potencial de media onda es, en principio, invariable e independiente de las concentraciones de las sustancias electroactivas. Además, cuando se trata de procesos rápidos, $E_{1/2}$ se confunde con el potencial normal. Esto se cumple incluso en los casos en los que exista en el medio solamente la especie oxidada ó reducida del sistema electroquímico considerado. Previamente se ha supuesto que los valores de K_D para Ox y Red son iguales. Cuando ésto no es así, de la ec. 2.1.30 se encuentra que la expresión para $E_{1/2}$ es:

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{Ox}}^D}{K_{\text{Red}}^D} \quad (2.1.35)$$

consecuentemente $E_{1/2}$ también es una función de términos involucrados en la cinética de transferencia de masa.

De la ec. 2.1.32 se infiere que el término logarítmico varía linealmente con el potencial, con una pendiente igual a F/RT . La verificación de esta linealidad y la determinación de la pendien-

te, son criterios que se usan con frecuencia para demostrar que un sistema es rápido. En ese caso, la curva i - E no permite determinar los parámetros κ° , K_D y α .

CASO B/ SISTEMA LENTO: $\kappa^\circ/K_D < 0.01$

Un examen del denominador de la ec. general 2.1.30 muestra que si $E < E_0$ cuando $K_D/\kappa^\circ > 100$, el segundo término exponencial es despreciable con respecto a esta última relación. Puede demostrarse que si $|Ox|$ y $|Red|$ son del mismo orden de magnitud, a valores pequeños de potencial, J_{Red} es despreciable con respecto a J_{Ox} de modo que J difiere poco de J_{Ox} :

$$E = E_0 + \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{J_{lim\ Ox} - J}{J} \quad (2.1.36)$$

ó

$$E = E_{1/2}^C + \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{i_{Ox} - i}{i} \quad (2.1.37)$$

con

$$E_{1/2}^C = E_0 + \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{\kappa^\circ}{K_{Ox}^D} \quad (2.1.38)$$

Del mismo modo, cuando $E > E_0$:

$$E = E_{1/2}^a + \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln \frac{i}{i_{Red} - i} \quad (2.1.39)$$

con

$$E_{1/2}^a = E_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln \frac{\kappa^\circ}{K_{Red}^D} \quad (2.1.40)$$

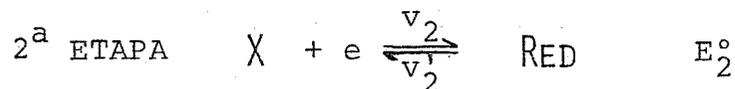
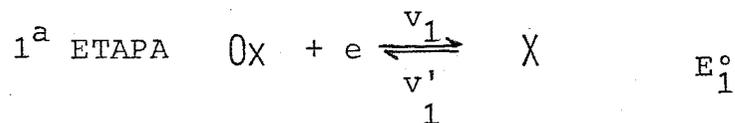
Las ecuaciones 2.1.37 y 2.1.39 representan la curva i - E de un sistema lento ilustrado en la figura 2.4. También estas ecuaciones muestran que los términos logarítmicos varían linealmente con el potencial y tienen respectivamente las pendientes $\alpha F/RT$ y $(1-\alpha)F/RT$.

Las ondas que verifican este tipo de relaciones lineales (así como las ondas anódica y catódica de un sistema rápido) se llaman ondas de difusión puras.

CASO C/ SISTEMA MODERADAMENTE RAPIDO: $100 > \kappa^{\circ}/K_D > 0.01$

En este caso no es posible efectuar aproximaciones que simplifiquen la ec. 2.1.30. Es fácil demostrar que la curva i - E no tiene la forma de una onda de difusión pura, es decir, que no existe una relación lineal entre el potencial y las expresiones logarítmicas.

2.1.4.6 SISTEMAS SIMPLES SUCESIVOS.- Las reacciones electroquímicas que involucran varios electrones, intercambian éstos mediante varias etapas monoelectrónicas sucesivas. Por ejemplo, si se intercambian dos electrones, la reacción puede representarse por:



donde la especie oxidada Ox pasa a la forma intermedia X, para transformarse en la especie reducida final Red, siendo todas ellas solubles. Este es el caso de un gran número de sistemas tanto inorgánicos como orgánicos.

La influencia de las velocidades de las reacciones de transferencia de carga en la forma de las curvas i - E puede examinarse considerando varios casos:

Caso a) $v_2 \ll v'_2$

En estas condiciones X prácticamente no reacciona para dar Red. Esto puede deberse a que la 2^a etapa es termodinámicamen

te desfavorable, ó a que la constante de velocidad es pequeña y X se difunde al seno de la disolución antes de que pueda reaccionar. Se observará entonces, una sola onda de reducción correspondiente a la primera etapa, como se muestra en la figura 2.7.

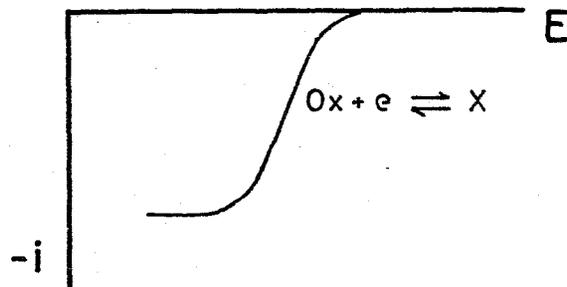


fig. 2.7

Caso b) $v_2 \approx v_2'$

En este caso, se obtienen dos ondas que corresponden al intercambio monoelectrónico de cada etapa, como lo muestra la figura 2.8.

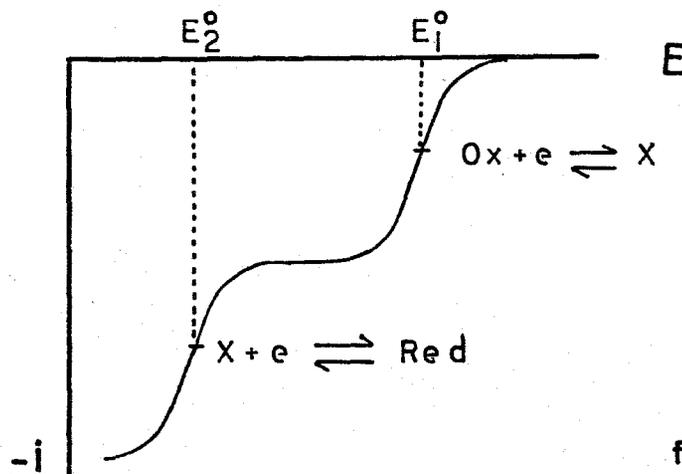
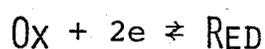


fig. 2.8

En esta gráfica se observa que el intercambio de cada electrón tiene lugar a potenciales E_1^0 y E_2^0 suficientemente separados.

Caso c) $v_2 \gg v_2'$

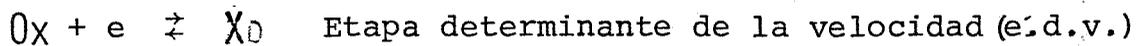
Esto significa que la transferencia del segundo electrón es termodinámicamente favorable y la velocidad de la segunda etapa es suficientemente grande para que X reaccione en cuanto se forma. Así, el único producto observable de la reacción es Red, por tanto, la reacción en el electrodo puede escribirse:



y, en vez de dos ondas monoelectrónicas, se obtiene una sola onda de dos electrones. En estas condiciones, cabe distinguir dos casos:

Caso c - 1) $v_2 \gg v_1'$: La segunda etapa es rápida.

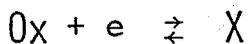
X reacciona inmediatamente con un segundo electrón y el proceso global tiene lugar según el esquema:



La onda obtenida, se muestra en la figura 2.9.- a. A partir de esta onda se pueden determinar los parámetros cinéticos α y k^0 de la primera etapa de transferencia de carga.

Caso c - 2) $v_2 \ll v_1'$: La segunda es la etapa lenta.

En este caso,



También se obtiene una onda de dos electrones, figura 2.9 - b, pero la onda crece más rápidamente que en el caso c - 1, para los mismos incrementos de potencial. Se observa que ninguna de las dos ondas de la figura 2.9 son ondas de difusión pura. Como se ha señalado, se trata de curvas correspondientes a la suma de dos corrientes que provienen de dos intercambios de un electrón.

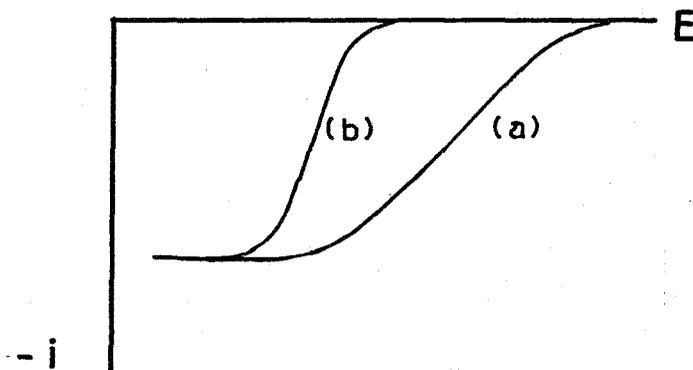


fig. 2.9

2.1.5 REACCIONES QUIMICAS ACOPLADAS

En muchos casos la reacción electroquímica se produce simultáneamente a una reacción química homogénea que involucra a las especies Ox ó RED . Por ejemplo, Ox podría no estar presente inicialmente pero ser producida a partir de otra especie no electroactiva; alternativamente, RED podría reaccionar con el disolvente ó con el electrolito soporte. Algunas veces, se agrega intencionalmente una sustancia que reacciona con el producto de la reacción electroquímica, para, de esa manera modificar el equilibrio. Estas reacciones químicas acopladas a la reacción de transferencia de carga complican los mecanismos electroquímicos en el electrodo.

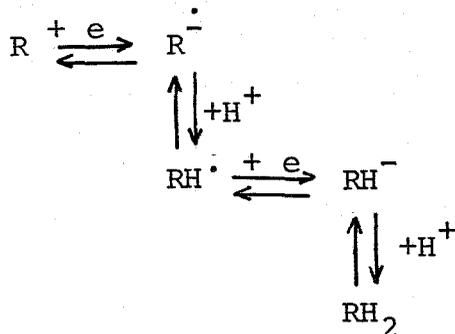
Para distinguir los diferentes mecanismos de reacción acoplados, es conveniente usar letras que identifiquen la naturaleza de la etapa que tiene lugar: E representa una transferencia electrónica en la superficie del electrodo y C representa una reacción química homogénea. Así, un mecanismo de reacción en el cual ocurre una reacción química del producto después de la transferencia electrónica se designa como mecanismo EC . Cada letra E ó C simboliza un evento elemental.

2.1.5.1 INFLUENCIA DE LAS REACCIONES QUIMICAS ACOPLADAS EN LA FORMA DE LA CURVA $i-E$.

Para ilustrar la relación entre la forma de la curva $i-E$ y el mecanismo de reacción, se considera el caso de la reducción de un hidrocarburo aromático en dos medios diferentes.

i) Medio orgánico aprótico.- En este caso se observan dos reducciones con un electrón cada vez: $R \xrightarrow{+e} R^+ \xrightarrow{+e} R^{2-}$. En estos equilibrios, R representa al hidrocarburo. La curva $i-E$ corresponde a la figura 2.8 y la transformación involucra un proceso EE .

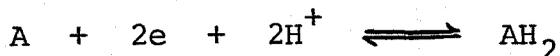
ii) Medio orgánico-acuoso.- En este caso, el agua puede protonar al radical aniónico formado en la primera etapa. Las reacciones son:



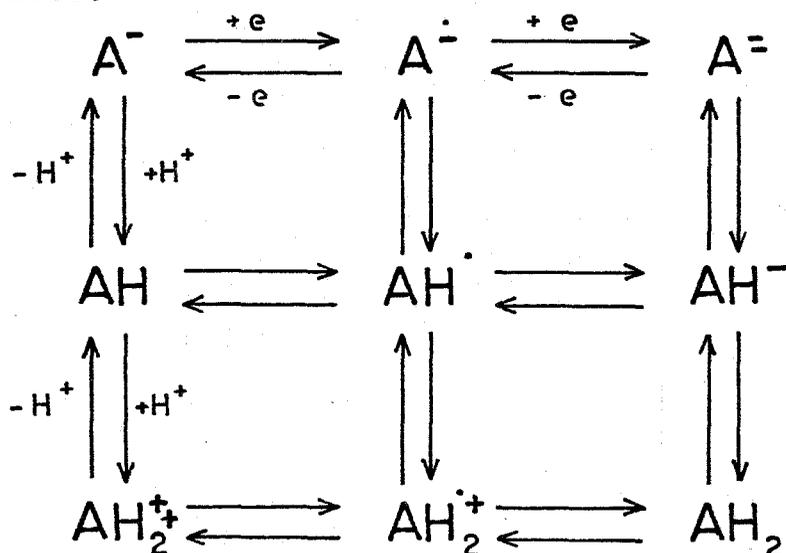
Consideraciones mecánico-cuánticas establecen que el radical RH^{\cdot} se reduce más fácilmente que el compuesto inicial R , por tanto, la curva i - E tendrá la forma de la fig. 2.9 - a y el mecanismo de reducción involucra un proceso ECEC.

2.1.5.2 RUTAS DE REACCIÓN PARA UNA TRANSFORMACION DADA. LOS ESQUEMAS CUADRADOS.

La reducción de diaminas, hidroquinonas ó aminofenoles se representa por la reacción global:



En principio, puede haber siete intermediarios involucrados en la reacción de reducción de A a AH_2 ; éstos pueden tomarse en pares de intermediarios que involucran una reacción redox ó una reacción ácido-base.



El esquema anterior se denomina esquema cuadrado. En los esquemas cuadrados, todas las transferencias electrónicas se dan en líneas horizontales, y todos los cambios químicos, en verticales.

En la reducción de A a AH_2 , pueden considerarse entonces seis rutas de reacción. El análisis de esta reacción, conduce a las siguientes conclusiones generales:

- (a) El patrón de reacción depende de las constantes de equilibrio ácido-base involucradas en el esquema general, y de la cinética de la transferencia electrónica y de las reacciones químicas.
- (b) Para un potencial de electrodo dado, pueden seguirse varias rutas de reacción simultáneamente. La importancia relativa de cada una depende del potencial y de la naturaleza del medio.
- (c) Las rutas de reacción pueden ser diferentes en oxidación y en reducción.

Si se conociesen todas las constantes de equilibrio y de velocidad pertenecientes a un grupo de esquemas cuadrados involucrando por ejemplo, la reducción de A a AH_2 , sería posible, en principio, establecer el mecanismo reaccional más probable y predecir la forma de la curva i - E . Sin embargo, la mayoría de las veces, muchos de estos datos se desconocen.

2.1.5.3 INFLUENCIA DEL MEDIO EN LAS REACCIONES ACOPLADAS

En numerosos casos, un cambio de medio puede influir en la cinética de reacciones químicas en varias potencias de 10, de modo que el medio influye en las reacciones químicas acopladas a una transferencia de carga más que en la transferencia de carga misma. Así, puesto que la velocidad de transferencia de carga en compuestos orgánicos, es alta, la cinética global del proceso electroquímico, está generalmente limitada por la cinética de la reac

ción química acoplada. La influencia del medio en la cinética química, explica por qué es posible cambiar completamente el patrón de reacción cuando se cambia el medio. Este hecho se señaló ya en el ejemplo de la sección 2.1.5.1. La reducción de hidrocarburos aromáticos, por un lado, en un medio acuo-orgánico y, por otro, en un medio orgánico aprótico.

En resumen, tanto las propiedades físicas (constante dieléctrica, momento dipolar), como las químicas (capacidad donadora ó aceptora de diversas especies) permiten que el disolvente afecte las constantes, tanto de velocidad como de equilibrio, de muchas reacciones químicas acopladas, lo que a su vez, permite modificar la cinética global de un proceso electroquímico.

2.2 MEDICION DEL pH EN MEDIOS HIDROALCOHOLICOS⁴

2.2.1 pH EN DISOLUCIONES ACUOSAS

El pH, mejor expresado como p_{a_H} , es el logaritmo negativo de la actividad del ión hidrógeno:

$$p_{a_H} \equiv - \log (m_H \gamma_H) \quad (2.2.1)$$

donde m_H y γ_H son la molalidad y el coeficiente de actividad del ión hidrógeno respectivamente. A 25°C, la diferencia entre los valores numéricos de la molalidad y la molaridad, es prácticamente nula para disoluciones acuosas diluídas. El coeficiente de actividad se formula de tal manera que tiende a la unidad a dilución infinita: $\gamma_H \rightarrow 1$ si $m_H \rightarrow 0$. Así, p_{a_H} puede calcularse a partir de una concentración conocida de ión hidrógeno y del coeficiente de actividad del ión hidrógeno.

En disoluciones diluídas, el coeficiente de actividad puede

estimarse con ayuda de la ecuación de Debye-Huckel:

$$\log \gamma = \frac{-Az^2 I^{1/2}}{1 + B \overset{\circ}{a} I^{1/2}} \quad (2.2.2)$$

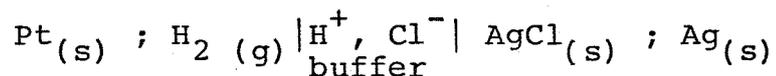
En esta ecuación, I es la fuerza iónica, z es la carga iónica, $\overset{\circ}{a}$ es el tamaño del ión en Å, y A y B son constantes con valores de 0.509 y 0.329 para disoluciones acuosas a 25°C.

Para propósitos prácticos, el pH se define y se mide en términos de la fuerza electromotriz, FEM, de una celda formada por un electrodo de hidrógeno y un electrodo de referencia. Cuando se obtienen las lecturas de FEM E_e y E_d , para el mismo par de electrodos sumergido en una disolución amortiguadora de pH conocido, pH_e y una disolución de pH desconocido, pH_d , la relación entre pH_d y las cantidades desconocidas es:

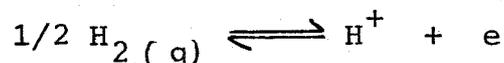
$$pH_d = pH_e + \frac{E_d - E_e}{2.3 RT/F} \quad (2.2.3)$$

donde $2.3 RT/F$ equivale a 0.0516 V a 25°C. La ec. 2.2.3, representa la definición operacional de pH.

Los valores de pH_s se asignan a los amortiguadores estándares con base en las medidas de FEM en celdas sin unión líquida entre disoluciones disímiles. Casi invariablemente se emplea la celda de hidrógeno (gas) - plata/cloruro de plata:



Las reacciones de media celda involucradas son:



y la celda tiene una FEM expresada por:

$$E = E^\circ - 0.0516 \log a_{H^+} a_{Cl^-}$$

$$E = E_{\text{AgCl}}^{\circ} + 0.05916 \text{ pa}_{\text{H}} - 0.05916 \log m_{\text{Cl}} + \log \gamma_{\text{Cl}} \quad (2.2.4)$$

De la ecuación anterior puede despejarse pa_{H} :

$$\text{pa}_{\text{H}} = \frac{E - E^{\circ}}{0.05916} + \log m_{\text{Cl}} + \log \gamma_{\text{Cl}} \quad (2.2.5)$$

Se recomienda el siguiente procedimiento para determinar los valores numéricos de pa_{H} .

- 1.- Se obtienen los valores de $p(\text{a}_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}}) = \frac{E - E^{\circ}}{0.05916} + \log m_{\text{Cl}}$ para varias concentraciones bajas de ión cloruro.
- 2.- Se obtienen los valores de $p(\text{a}_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}})^{\circ}$ para cada disolución amortiguadora extrapolando las cantidades $p(\text{a}_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}})$ a $m_{\text{Cl}} = 0$. De ahí que se tenga $\text{pa}_{\text{H}} = p(\text{a}_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}})^{\circ} + \log \gamma_{\text{Cl}}^{\circ}$.
- 3.- Se calcula el coeficiente de actividad del ión cloruro por la ecuación de Debye-Huckel considerando $\text{a}^{\circ} = 4.5 \text{ \AA}$:

$$\log \gamma_{\text{Cl}}^{\circ} = \frac{-A\sqrt{I}}{1 + 1.5\sqrt{I}} \quad (2.2.6)$$

- 4.- Se obtiene el valor de pa_{H} , el cual se identifica convencionalmente como pH_e .

Bates²⁵ aclara que la escala de pa_{H} definida por este procedimiento, no es termodinámica, sino convencional. Sin embargo, añade que cuando los valores de pa_{H} convencionales obtenidos de esta manera, se insertan en ecuaciones que involucran a_{H} , éstos suministran datos de equilibrio que son consistentes con los obtenidos por los métodos termodinámicamente rigurosos.

2.2.2 pH EN DISOLUCIONES NO ACUOSAS

En la ecuación de Nernst, de la cual se deriva pa_{H} pueden cambiar dos parámetros, en función de la naturaleza del medio. Ellos son el coeficiente de actividad γ_{H} , y el potencial normal

E° del electrodo de plata/cloruro de plata. Sin embargo, una vez que estos dos factores se ajustan, se puede escribir la misma expresión formal para el p_{a_H} de una solución acuosa excepto que p_{a_H} en medio no acuoso se designa por $p_{a_H}^*$ y los potenciales y coeficientes de actividad no acuosos, con un subíndice en la esquina inferior izquierda del símbolo:

$$p_{a_H}^* = \frac{E - E^{\circ}}{0.05916} + \log m_{Cl} + \log s_{Cl} \quad (2.2.8)$$

donde

$$a_H^* = m_H s_H$$

También los nuevos coeficientes de actividad alcanzan la unidad a dilución infinita pero en el disolvente considerado.

De la misma forma se asignan valores de pH_s^* a disoluciones amortiguadoras estándares en cualquier disolvente anfiprótico y así, en principio, se puede establecer en éstos una escala de pH_e^* . En consecuencia se puede medir el pH^* operacionalmente en cualquier disolvente anfiprótico, a condición de que se disponga de disoluciones de calibración adecuadas. Se pueden encontrar en el comercio amortiguadores de pH^* conocido, especialmente disoluciones amortiguadoras estándares para mezclas con 70% de metanol, pero especialmente abundantes para mezclas metanol - agua al 50 %.

Por supuesto, este procedimiento que consiste en definir y medir valores de pH , conduce a tantas escalas de pH como disolventes se consideren, pero no relacionadas entre sí, debido a que los coeficientes de actividad de los iones, se refieren a dilución infinita en el disolvente considerado. Se pueden relacionar las escalas entre sí, considerando que los efectos del medio son similares en los disolventes cuyas escalas se van a relacionar.

Otra aproximación consiste en usar el valor de E° del electrodo de plata/cloruro de plata en medio acuoso para interpretar el potencial medido en una celda Hidrógeno_(gas)-plata-cloruro de plata en medio no acuoso. La ecuación 2.2.8 toma la forma:

$$p_{a_H} = \frac{E - E^\circ}{0.05916} + \log m_H + \log s_{Cl} + \log m_{Cl} \quad (2.2.9)$$

En esta expresión p_{a_H} se refiere al estado acuoso estándar, es decir, todos los coeficientes de actividad alcanzan la unidad a dilución infinita en agua. Esta es la razón de usar el potencial estándar acuoso, ${}_wE^\circ$, en la ecuación 2.2.9. A medida que la disolución alcanza una dilución más grande en el medio no acuoso, s_{Cl} alcanza la unidad, pero el efecto del medio m_{Cl} persiste. De ahí que, si se conociera el valor numérico del efecto del medio, para el ión cloruro, podría expresarse el valor p_{a_H} medido en un disolvente no acuoso, en una escala acuosa.

Sin embargo, es posible interpretar los datos de pH en medio no acuoso sin conocer los efectos del medio. Esto lo demuestra el trabajo de Bates, Robinson y Paabo²² sobre mezclas hidroalcohólicas. En este estudio se estableció una relación entre pH y $p_{a_H}^*$ y se demostró su aplicación práctica en disoluciones amortiguadoras en los medios alcohol-agua. Las medidas de pH, es decir, las lecturas en el pH-metro, se hicieron con electrodos de vidrio - calomel, estandarizados previamente con amortiguadores acuosos y la FEM de las celdas de hidrógeno_(gas)-plata/cloruro de plata, se midió en la misma serie de disoluciones. De esta FEM se obtuvieron los valores de $p(a_H \gamma_{Cl})$ ya que son iguales a la suma de los dos primeros términos del lado derecho de la ec. 2.2.9. La diferencia entre las dos cantidades medidas proporciona:

$$pH - p(a_H \gamma_{Cl}) = \frac{\Delta E_j}{0.05916} + \log m \gamma_{Cl} + \log s \gamma_{Cl} \quad (2.2.10)$$

Después de estimar el valor de $s \gamma_{Cl}$ a partir de la ec. de Debye-Huckel, Bates et al., aislaron la suma de los términos:

$(\Delta E_j / 0.05916 + \log m \gamma_{Cl})$ a partir de los cuales calcularon el término $(\Delta E_j / 0.05916) - \log m \gamma_H \approx \delta$, considerando que :

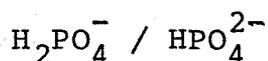
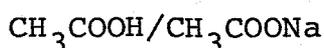
$pa_H = pa_H^* - \log m \gamma_H$ y de acuerdo a la ecuación :

$$pa_H - pH = \frac{\Delta E_j}{0.05916}, \text{ se obtiene:}$$

$$pa_H^* = pH - \delta \quad (2.2.11)$$

Para cada mezcla alcohol-agua estudiada, los valores de δ se mantienen constantes, de modo que la interpretación de pH operacional de acuerdo a la ec. 2.2.11 es posible.

Los valores de δ y la aplicación de la ec. 2.2.11 deben probarse para cada medio escogido. Para el medio metanol-agua al 50% en peso, el valor de δ es 0.13 unidades de pH a 25°C²². Para esta mezcla, se han establecido tres series de disoluciones amortiguadoras compuestas de los pares:²¹



y el anfolito $HOOC(CH_2)_2COO^-$ succinato ácido.

Los valores de pH* de estas disoluciones amortiguadoras en la mezcla, se han establecido en el dominio de temperatura de 10 a 40°C. Estos valores se dan en la tabla 2.1.

Para disoluciones estándares de referencia, $pa_H^* = pH_s$.

Los valores de pa_H^* dados en la tabla 2.1, pueden considerarse como valores estándar de pH_s para la determinación del pH* - operacional en el MEDIO.

TABLA 2.1

I	Temp., °C.						
	10	15	20	25	30	35	40
Buffer: $\text{KH}_2\text{PO}_4(m) + \text{Na}_2\text{HPO}_4(m) + \text{NaCl}(m)$; $I = 5 m$							
0.01	8.277	8.258	8.243	8.232	8.225	8.221	8.221
0.02	8.204	8.184	8.168	8.157	8.148	8.144	8.142
0.03	8.151	8.131	8.115	8.102	8.093	8.088	8.086
0.04	8.109	8.088	8.071	8.058	8.049	8.043	8.040
0.05	8.072	8.051	8.034	8.021	8.011	8.004	8.001
0.06	8.040	8.019	8.002	7.988	7.978	7.971	7.967
0.07	8.011	7.990	7.973	7.959	7.948	7.940	7.936
0.08	7.984	7.963	7.946	7.932	7.921	7.913	7.908
0.09	7.960	7.939	7.921	7.907	7.896	7.887	7.882
0.10	7.937	7.916	7.898	7.884	7.872	7.863	7.858
Buffer: $\text{HAc}(m) + \text{NaAc}(m) + \text{NaCl}(m)$; $I = 2 m$							
0.01	5.608	5.599	5.593	5.591	5.592	5.597	5.604
0.02	5.586	5.577	5.571	5.568	5.569	5.573	5.580
0.03	5.571	5.561	5.555	5.552	5.553	5.556	5.563
0.04	5.560	5.549	5.543	5.540	5.540	5.543	5.550
0.05	5.550	5.539	5.532	5.529	5.529	5.533	5.540
0.06	5.542	5.531	5.524	5.520	5.520	5.524	5.530
0.07	5.535	5.523	5.516	5.512	5.512	5.515	5.522
0.08	5.529	5.517	5.509	5.505	5.505	5.508	5.515
0.09	5.523	5.511	5.503	5.499	5.499	5.502	5.508
0.10	5.518	5.506	5.498	5.494	5.494	5.496	5.502
Buffer: $\text{NaHSuc}(m) + \text{NaCl}(m)$; $I = 2 m$							
0.01	5.902	5.884	5.870	5.860	5.854	5.850	5.850
0.02	5.863	5.844	5.829	5.818	5.811	5.806	5.806
0.03	5.832	5.812	5.797	5.785	5.777	5.772	5.770
0.04	5.806	5.786	5.770	5.757	5.748	5.743	5.741
0.05	5.784	5.764	5.747	5.734	5.725	5.719	5.716
0.06	5.766	5.745	5.728	5.714	5.705	5.698	5.696
0.07	5.750	5.729	5.712	5.698	5.688	5.680	5.676
0.08	5.738	5.716	5.698	5.684	5.675	5.668	5.666
0.09	5.728	5.705	5.688	5.674	5.664	5.658	5.656
0.10	5.720	5.697	5.680	5.666	5.656	5.650	5.648

2.3 CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LOS METODOS EXPERIMENTALES EMPLEADOS,

2.3.1 POLAROGRAFIA CLASICA^{5, 30}

La polarografía de corriente directa ó polarografía clásica, estudiada y practicada originalmente por Jaroslav Heyrovský en 1922, es el tipo de polarografía que primeramente se desarrolló y que en la actualidad todavía es muy usada. En esta técnica, la corriente que circula en un electrodo de gotas de mercurio, se mide como una función del potencial aplicado al electrodo. La aplicación de este potencial, variable continuamente, entre el E.G.M. y un electrodo de referencia, puede medirse instrumentalmente para obtener curvas i - E conocidas comúnmente como polarogramas.

En presencia de sustancias electroactivas, se observa un incremento de la corriente catódica (-) ó anódica (+) sobre un intervalo de potencial dado en la curva i - E . Posteriormente se alcanza una zona donde la corriente se hace independiente del potencial y tiene un valor límite. Esta corriente límite, i_d , es uno de los parámetros más importantes en polarografía y está determinado por la velocidad de difusión de la especie electroactiva pero también puede depender de factores cinéticos, cuando un paso químico ó electroquímico limita la velocidad con la que la especie electroactiva llega al electrodo.

La diferencia entre la corriente límite y la corriente residual, se llama altura de la onda y generalmente depende de la concentración de la sustancia electroactiva en la disolución. La mayoría de las aplicaciones en análisis químico se basan en la dependencia de la altura de la onda con la concentración.

Otro parámetro importante en polarografía, es el potencial de media onda, $E_{1/2}$, definido anteriormente. Este es, frecuentemente, independiente de la concentración de las especies electroactivas. Su valor es una característica de la especie que se oxida ó se reduce en un medio dado. Por tanto, es un parámetro que se utiliza para caracterizar cualitativamente a las sustancias.

Cuando en una disolución sin agitación se utiliza un electrodo esférico en expansión, como es el caso del E.G.M, la corriente que circula por el electrodo es función del flujo de sustancias en su superficie, es decir:

$$i = nF\int_{x=0} \phi^{\circ} \quad (2.3.1)$$

La superficie del electrodo, S , en el E.G.M., no es constante. Viene dado por la expresión :

$$S = K (mt)^{2/3} \quad (2.3.2)$$

donde m es la masa de la gota en el tiempo t , es decir, el flujo de mercurio. Sus unidades son $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$.

Sustituyendo las ecuaciones 2.1.6 y 2.3.2 en la ec. 2.3.1:

$$i = \frac{nF K m^{2/3} t^{2/3} D}{\delta} (C_s - C^*) \quad (2.3.3)$$

También δ para el E.G.M. (ec. 2.1.10) puede sustituirse en la ec. 2.3.3, se tiene:

$$i = \frac{nF K m^{2/3} t^{2/3} D}{\sqrt{\frac{3}{7}} \pi^{1/2} D^{1/2} t^{1/2}} (C_s - C^*) \quad (2.3.4)$$

operando y simplificando la expresión, se tiene:

$$i = \pm K' n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} (C_s - C^*) \quad (2.3.5)$$

el signo negativo corresponde al caso de una sustancia consumida durante una reacción de reducción ($i < 0$) ó producida durante una reacción de oxidación ($i > 0$); el signo positivo, corresponde al caso de una sustancia consumida durante una reacción de oxidación ó producida durante una reacción de reducción.

Cuando $C^* \rightarrow 0$, $i = i_d$. Se tiene:

$$i_d = \pm 706 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad (2.3.6)$$

La ec. 2.3.6, establecida por Ilkovic⁵, corresponde a la corriente máxima que circula en el circuito polarográfico, corriente que no se mide experimentalmente, puesto que varía durante el período de formación de la gota. La corriente que se mide es una

corriente media cuya expresión es:

$$i_d = \pm 607n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad (2.3.7)$$

Si en la expresión anterior, se mantienen invariables los factores relativos al electrodo, tales como m y t , y si la composición de la disolución no cambia, i_d -que corresponde a la altura de la onda- es proporcional a C :

$$i_d = n \cdot d \cdot C \quad (2.3.8)$$

esta proporcionalidad es la base de la aplicación analítica cuantitativa de la polarografía.

Por otra parte, si las características de la disolución se mantienen constantes, el valor de i_d es proporcional a $m^{2/3} t^{1/6}$. Como se sabe, la velocidad de salida de un líquido a través de un tubo capilar es directamente proporcional a la altura de la columna del líquido. En consecuencia, el flujo de mercurio en el electrodo, es directamente proporcional a la altura de la columna de mercurio, por lo que el tiempo de goteo es inversamente proporcional a la misma. Matemáticamente puede obtenerse una expresión para i_d en términos de la altura de la columna de mercurio, h :

$i_d \propto m^{2/3} t^{1/6}$; $i_d \propto (h^{2/3}/h^{1/6})$, se tiene:

$$i_d = k' \cdot h^{1/2} \quad (2.39)$$

En consecuencia, si la corriente límite está controlada por la difusión, la gráfica de $i_d = f(h^{1/2})$ debe ser una línea recta que pasa por el origen de las coordenadas.

La dependencia lineal entre i_d y C , y entre i_d y \sqrt{h} , son criterios que se usan comúnmente para determinar si la corriente está controlada por la difusión.

2.3.1.1 CARACTERISTICAS ANALITICAS DEL METODO

Selectividad.- Para determinar la concentración de una sustancia en una mezcla, es necesario que su meseta de difusión esté bien definida. Puede estimarse que los potenciales de media onda de las demás sustancias electroactivas presentes, deben diferir en, por lo menos, $250/n$ mV del valor de $E_{1/2}$ de la sustancia que se determina, (cuando el valor de las concentraciones es del mismo orden de magnitud). Cuando no se cumple esta condición, es posible recurrir a medios químicos (variación del pH, formación de complejos) para aumentar la selectividad.

Sensibilidad.- La sensibilidad del método no está limitada por el aparato de medida ya que se dispone de miliamperímetros que permiten medir con gran precisión corrientes muy pequeñas.

El principal factor que limita la sensibilidad, se debe esencialmente a la existencia de una corriente residual. Esta se genera por dos fenómenos importantes: a) Procesos electroquímicos que ocurren debido a la presencia de impurezas electroactivas que se oxidan ó se reducen en la interfase electrodo-disolución. La corriente debida a este fenómeno, se denomina corriente faradaica. b) Procesos físicos que se originan como consecuencia de la carga y la descarga del condensador formado en la superficie de la gota de mercurio. Esta corriente se llama corriente capacitiva.

En consecuencia, la corriente residual que circula por la celda equivale a la suma de las dos contribuciones: la corriente faradaica y la corriente capacitiva.

Cuando decrece la razón entre la corriente faradaica de la especie electroactiva de interés y la corriente residual, el error sobre la medición de la altura de la onda de la especie estudiada

crece. En la práctica, la corriente residual deja de ser despreciable frente a la corriente faradaica de la especie estudiada cuando la concentración de esta última se vuelve menor que $10^{-5}M$.

Otro factor que influye en la sensibilidad del método, es la adsorción de impurezas no electroactivas que provocan la aparición de máximos polarográficos y que afectan sobre todo la reproducibilidad de los polarogramas.

2.3.2 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

En presencia de un campo magnético intenso, las energías de los núcleos de ciertos elementos se dividen en dos ó más niveles cuánticos como consecuencia de las propiedades magnéticas de estas partículas. Los electrones se comportan en forma similar. Pueden provocarse transiciones entre los niveles de energía inducidos magnéticamente por la absorción de radiación electromagnética de frecuencia apropiada. De igual modo que transiciones electrónicas son causadas por la absorción de radiación ultravioleta ó visible.

La diferencias de energía entre los niveles cuántico-magnéticos de núcleos atómicos son de tales magnitudes que corresponden a radiación de la frecuencia de 0.1 a 100 MHz. (longitudes de onda entre 3000 y 3 m.) que se encuentra en la zona de radiofrecuencia del espectro electromagnético. Para los electrones, las diferencias de energía son mucho mayores que para los núcleos. En este caso, las energías electromagnéticas correspondientes, se encuentran en la frecuencia de 10,000 a 80,000 MHz. ($3 < \lambda / \text{cm} > 0.375$) que corresponden a la región espectral de microondas.

El estudio de la radiación de radiofrecuencia por núcleos se llama Resonancia Magnético Nuclear, R.M.N., esta es una de las técnicas más poderosas existentes para la determinación de la estructura de especies orgánicas e inorgánicas.

En teoría puede obtenerse un espectro de R.M.N. de igual modo que un espectro I.R. ó uno U.V., es decir, la muestra mantenida en un campo fijo, H_0 se exploraría con radiación de frecuencia continuamente variable y se mediría la intensidad de la señal resultante. En la práctica no se puede aplicar esta técnica debido a la dificultad de construir una fuente osciladora estable cuya frecuencia pudiera hacerse variar continuamente; tampoco existen elementos dispersores análogos a un prisma ó a una rejilla para radiación de radiofrecuencia. Sin embargo, es factible mantener constantemente la frecuencia del oscilador y hacer variar continuamente el campo H_0 .

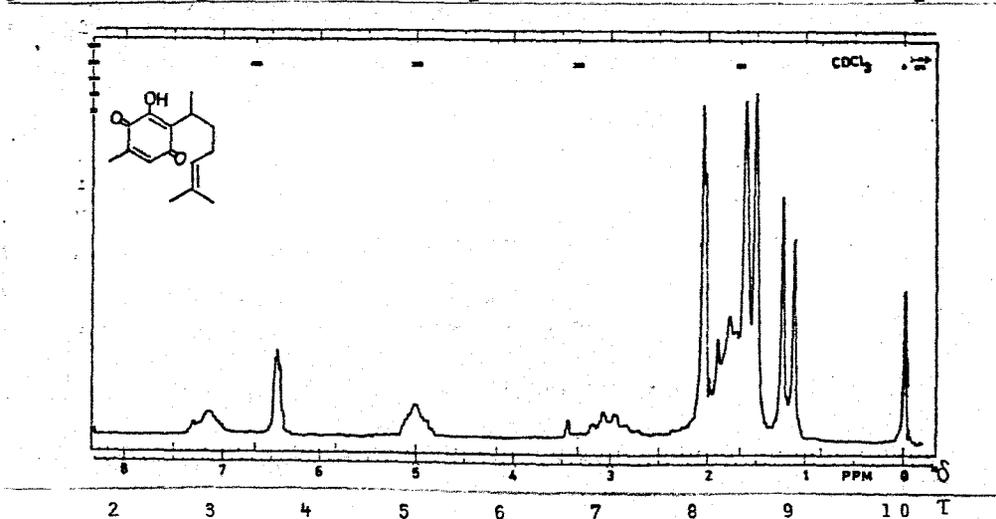
El espectrómetro de R.M.N. típico para protón, emplea un oscilador de frecuencia fija (generalmente de 40, 60 ó 100 MHz) y un imán del tamaño apropiado, que produce un campo constante, H_0 de 14092 gauss para un oscilador de 60 MHz. El campo puede aumentarse continuamente en una pequeña variación de miligauss. La determinación de la intensidad absoluta del campo a una precisión de una parte en 10^7 es difícil ó imposible; por el contrario, es totalmente factible determinar con precisión el cambio en la intensidad del campo causado por las bobinas auxiliares en el espectrómetro. Así, es posible poner de manifiesto la posición de los picos de absorción de resonancia con relación al pico de resonancia de una sustancia estándar que puede obtenerse al mismo tiempo.

De este modo, se reduce al mínimo el efecto de las fluctuaciones en el campo magnético fijo.

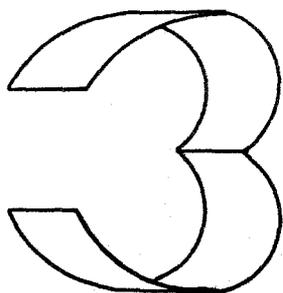
El compuesto estándar más usual es el tetrametilsilano, TMS. Todos los protones de este compuesto son idénticos, por lo que, este compuesto proporciona un sólo pico agudo en un punto distante de los picos de interés en un espectro R.M.N. Además, el TMS es inerte, fácilmente soluble en muchos líquidos orgánicos y se elimina fácilmente también de las muestras por destilación (su punto de ebullición es de 27°C).

Con respecto a los disolventes de las muestras por analizar por la técnica de R.M.N., los mejores son aquellos que no contienen protones, y desde ese punto de vista CCl_4 es ideal, sin embargo, la baja solubilidad de muchos compuestos en este disolvente, limita su uso. En su lugar se utiliza una variedad de disolventes deuterados, los más frecuentes son cloroformo deuterado, CDCl_3 y benceno deuterado, C_6D_6 .

La figura 2.10 presenta el espectro de R.M.N. de la perezona?



Recientemente, se ha intentado adoptar una forma estándar de presentar datos de R.M.N., se conviene generalmente en que - las representaciones gráficas deben tener escalas lineales en δ y τ . El parámetro δ es adimensional y expresa el desplazamiento en partes por millón, ppm, relativo al TMS; para un pico dado, δ será igual, tanto si se emplea un instrumento de 40 como de 60 ó 100 MHz. Muchas señales de protón se encuentran en la escala δ de 1 a 12. El parámetro τ se define como $\tau = 10 - \delta$. En ambas escalas, los datos deben representarse con el campo aumentando de izquierda a derecha. Así, si se emplea TMS como referencia, su pico aparecerá en el extremo derecho de la gráfica porque para el TMS, τ es grande. Por tanto, el valor cero de la escala δ corresponde al pico de TMS y el valor de δ aumenta de derecha a izquierda. La escala τ aumenta en sentido opuesto.



ANTECEDENTES

"La perfección se logra al fin,
no cuando ya no hay nada que
agregar, sino cuando, ya no hay
nada que obtener"

ANTOINE De SAINT-EXUPÉRY

3.1 EL COMPUESTO INVESTIGADO: LA PEREZONA

Los estudios acerca de la Perezona, realizados desde su descubrimiento, pueden condensarse para señalar diversas características ó propiedades:

3.1.1 CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES

La perezona es una para-benzoquinona sustituida, soluble en hexano, benceno, cloroformo, éter, etanol, metanol y otros disolventes orgánicos. En agua, sólo es soluble en disoluciones alcalinas. Debido a su estructura, presenta propiedades ácido-básicas y óxido-reductoras. La tabla 3.1 resume estas propiedades.

En el área de la química orgánica, además de la determinación de su estructura y de su síntesis, se han preparado numerosos derivados⁶⁻⁸ y elucidado mecanismos de transformación de la

perezona a pipitzoles⁹. Su acción terapéutica se ha determinado - por estudios farmacológicos¹⁰.

T A B L A 3.1

PROPIEDADES DE LA PEREZONA

FORMULA CONDENSADA	$C_{15}H_{20}O_3$
MASA MOLAR	248.31 g-mol ⁻¹
TEMPERATURA DE FUSION	104 °C
SOLUBILIDAD EN AGUA PURA	muy baja
EN DISOLVENTES ORGANICOS	soluble
COLOR DE LA FORMA OXIDADA ACIDA	amarillo
COLOR DE LA FORMA OXIDADA BASICA	violeta
FORMA REDUCIDA ACIDA O BASICA	incolora

3.1.2 SOLUBILIDAD Y PROPIEDADES ACIDO BASE DE LA PEREZONA

EN DIVERSOS MEDIOS

La constante del equilibrio $HPz^+ \rightleftharpoons H^+ + Pz^-$, se determinó en agua; su valor es $pK_s = 11.2$ a fuerza iónica $I = 0.012$ M y temperatura $T = 20 \pm 2$ °C¹¹.

Se han determinado los valores de la constante disociación a diferentes fuerzas iónicas, en metanol¹² y etanol¹³ puros y en -- mezclas hidroetanólicas con 40%¹⁴ y con 50,65,80 y 90% en peso - del alcohol¹⁵. Para ello se emplearon los métodos potenciométrico y espectrofotométrico. La tabla 3.2 presenta los resultados - de estas determinaciones.

T A B L A 3,2

V A L O R E S D E pK_a D E L A P E R E Z O N A

F u e r z a I ó n i c a I

M E D I O	0.085	0.1	0.02-100	n.r.
Etanol ¹³	11.2 ^p	10.8 ^e		
Agua 0.1 M				
en Metanol ¹²		9.35 ^e		
Soln. Aq. de Etanol				
al 40 % en peso ¹⁴				6.5 ^e
Solns. Aq. de Etanol				
a 50,55,80 y 90% en peso ¹⁵			6.8-7.1 ^p	

e:mét. espectrofotométrico; p:mét. potenciométrico; n.r.:no repor.
tada.

3.1.3 CARACTERISTICAS ESPECTROSCOPICAS.

También se han determinado los valores de la absortividad molar de la Perezona en etanol¹⁶ y en metanol¹² puros y en la mezcla etanol-agua (40-60%)¹⁴. En la tabla 3.3 se dan los valores de ϵ para las formas ácida y básica del compuesto.

T A B L A 3,3

ABSORTIVIDAD MOLAR DE LA PEREZONA EN DIVERSOS MEDIOS

M E D I O	Long. de onda, nm.		ϵ , mol ⁻¹ cm ²	
	Acida	Básica	Acida	Básica
Etanol, H ₂ O 0.1 M/EtOH ¹⁶	410	536	968, 1180	1600
Metanol ¹²	409	530	1096	1938
Etanol-agua (40-60%)	410	533	930	1500

3.1.4 PROPIEDADES COMPLEJANTES.

Estas propiedades se han determinado por espectrofotometría,

Se ha puesto en evidencia la formación de complejos 1:1 y 1:2 de Perezona con los metales divalentes Mn, Co, Ni, Cu y Zn -- en metanol¹⁷, la formación de complejos M₂L de Perezona con Sn II y Sn IV, con máximos de absorción de 350 y 418 nm respectivamente¹⁶. Recientemente se ha determinado que la Perezona actúa como reactivo extractante de Hg II en alcohol n-amílico¹⁸. Estas propiedades se resumen en la tabla 3.4.

T A B L A 3 , 4

C O M P L E J O S C O N P E R E Z O N A

MEDIO	IONES METALICOS				
Metanol	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
Etanol	Sn II	Sn IV			
Alcohol n-Amílico	Hg II				

3.1.5 PROPIEDADES ELECTROQUIMICAS.

Recientemente se han reportado los resultados del estudio polarográfico de la Perezona en medio etanol-agua (40-60%)¹⁴. En dicho estudio se señala que la Perezona es:

"un oxidante sumamente débil y que la transferencia electrónica se realiza en una sola etapa, generándose durante el proceso un intermediario aniónico con características aromáticas que se estabiliza por protonación".

El estudio proporciona cuatro conjuntos de valores de potencial con una pendiente en mV/unidad de pH, característica para cada uno de ellos.

En la tabla 3.5 se reportan los valores de potencial de media onda a diferentes valores de pH, logrados con soluciones regula-

doras de la composición que se indica. En la misma tabla se dan los valores m de las pendientes en la función $E_{1/2} = f(\text{pH})$ para cada sistema regulador. En esta tabla se puede ver que "el poder oxidante de los sistemas decrece con el incremento del pH, esto se debe al aumento de la densidad electrónica de las especies derivadas del oxidante y de su reductor conjugado". "La reducción polarográfica y los resultados espectroscópicos de la Perezona indican que los cuatro sistemas redox se deben a la presencia de tres sistemas ácido-base, de los cuales uno de ellos se deriva del oxidante y de dos restantes, del reductor conjugado".

Debe indicarse que los datos de la tabla 3.5 se conocieron en fecha posterior a la proyección del presente trabajo.

TABLA 3,5

POTENCIALES DE MEDIA ONDA (V vs Ag/AgCl) PARA LA PEREZONA					
Regulador	pH	Potencial de media onda			
Acético-Acetato	3.6	-0.121	--	--	--
	3.8	-0.125	--	--	--
	4.0	-0.131	--	--	--
	4.2	-0.143	--	--	--
	4.4	-0.150	--	--	--
	4.6	-0.172	--	--	--
	4.8	-0.183	--	--	--
	5.0	-0.194	--	--	--
NaH ₂ PO ₄ /Na ₂ HPO ₄	7.0	--	-0.335	--	--
	7.2	--	-0.351	--	--
	7.4	--	-0.383	--	--
	7.6	--	-0.395	--	--
Bórico-borato	9.2	--	--	-0.555	--
	9.4	--	--	-0.560	--
	9.6	--	--	-0.570	--
	9.8	--	--	-0.585	--
	10.0	--	--	-0.598	--
	10.3	--	--	-0.625	--
Hidróxido sódico	11.2	--	--	--	-0.666
	11.4	--	--	--	-0.668
	11.7	--	--	--	-0.673
PENDIENTE m (mV/unidad de pH)		57	99	62	26

3,2 MEDIO EN EL QUE SE INVESTIGA:

MEZCLA METANOL-AGUA AL 50% EN PESO

Para el estudio electroquímico de la Peregona resulta adecuado utilizar como disolvente una mezcla hidrometanólica al 50% en peso por las razones expuestas en la introducción. Este disolvente, en adelante será llamado MEDIO.

La constante dieléctrica del MEDIO le confiere carácter dissociante.

Åkerlöf¹⁹ determinó los valores de la constante dieléctrica de mezclas agua-metanol en todo el dominio de composición de éstas a intervalos regulares. Paabo²⁰ reporta para el MEDIO los valores de constante dieléctrica en función de la temperatura T, en el dominio de 10 a 40°C. En la tabla 3.6 se comparan estos valores a dos diferentes temperaturas.

T A B L A 3 , 6

CONSTANTE DIELECTRICA D, DEL MEDIO

TEMPERATURA (°C)	A U T O R (a ñ o)	
	Åkerlöf (1932)	Paabo (1966)
20	56.5	57.9
30	53.5	54.8

En la tabla 3.7 se presentan otros parámetros determinados para el mismo MEDIO²⁰.

T A B L A 3 , 7
PROPIEDADES DEL MEDIO DE 10 A 40°C

T	d	D	A	Bx10 ⁻⁸	sE ^o
10	0.9222	61.1	0.7681	0.3668	0.20167
15	0.9187	59.5	0.7791	0.3682	0.19825
20	0.9155	57.9	0.7895	0.3693	0.19458
25	0.9125	56.3	0.8015	0.3708	0.19067
30	0.9085	54.8	0.8122	0.3719	0.18652
35	0.9045	53.2	0.8268	0.3736	0.18213
40	0.9005	51.8	0.8381	0.3747	0.17749

T=temperatura (°C); d=densidad (g ml⁻¹); D=constante dieléctrica
A,B=parámetros de la ec. de Debye-Hückel: A en mol^{1/2} kg^{-1/2} y B
en cm⁻¹ mol^{1/2} kg^{-1/2}; E_s^o = potencial estándar del electrodo de
plata/cloruro de plata en volts.

A partir de esta tabla se determinaron expresiones para la densidad, d y la constante dieléctrica, D en función de la temperatura T en °K:

$$d = 1.1257 - 7.18 \cdot 10^{-4} T \quad \text{con } r=0.9985$$

$$D = 149.83 - 0.3136 T \quad \text{con } r=0.9997$$

Por otro lado Bates²¹ reporta la preparación en el MEDIO de soluciones reguladoras de calibración en la medida potenciométrica del pH, desde 10 hasta 40° C, de acuerdo a la tabla 3.8.²²

Ademas en este trabajo se determinó el dominio de electroactividad del MEDIO, usando E.G.M. como electrodo de trabajo y KCl 0.1 M como electrolito soporte. Este dominio se extiende desde +500 hasta -1500 mV con respecto al E.C.S. acuoso.

T A B L A 3 . 8
VALORES DE PH DE REGULADORES EN EL MEDIO
DE 10 A 40° C.

Temperatura (°C)	Buffer Acetato	Buffer Succinato	Buffer Fosfato
10	5.518	5.720	7.937
15	5.506	5.697	7.916
20	5.498	5.680	7.898
25	5.493	5.666	7.884
30	5.493	5.656	7.872
35	5.496	5.650	7.863
40	5.502	5.648	7.858

COMPOSICION DE LAS SOLUCIONES REGULADORAS
(en mol Kg⁻¹)

ACETATO: Acido acético (0.05^m), acetato de sodio (0.05^m), cloruro de sodio (0.05^m).

SUCCINATO: Succinato ácido de sodio (0.05^m), cloruro de sodio (0.05^m).

FOSFATO: Fosfato diácido de potasio (0.02^m), fosfato monoácido de sodio (0.02^m), cloruro de sodio (0.02^m).

Ya se ha señalado que Akerlöf determinó los valores de la constante dieléctrica, D_{exp} , de mezclas agua-metanol en diversas proporciones.

Estos valores son similares a los calculados teóricamente, D_{teor} , considerando la ley de mezclas en peso, como puede verse en la tabla 3.9.

A partir de los datos D_{exp} , se trazó el diagrama de las escalas de pH en las mezclas agua-metanol, fig. 3.1. En esta figu-

ra se encuentra que el valor de la constante del equilibrio de -
autoprotónólisis del MEDIO es 10^{-13} aproximadamente.

T A B L A 3 , 9

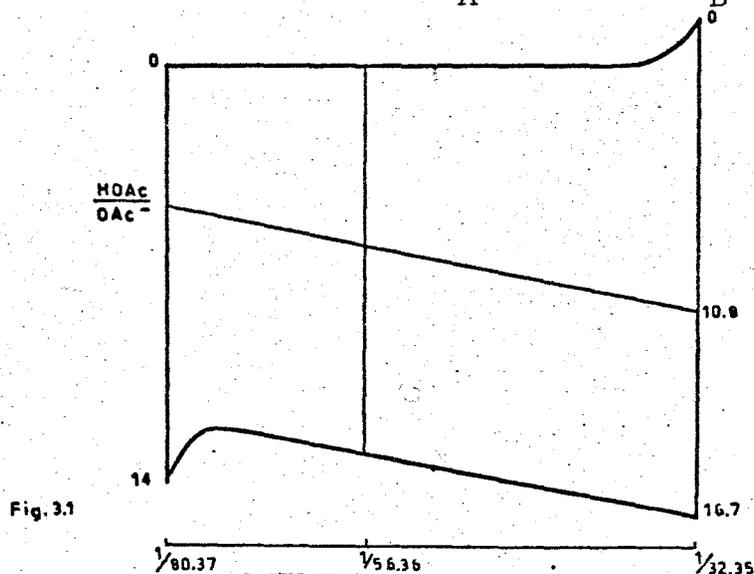
CONSTANTE DIELECTRICA DE MEZCLAS AGUA - METANOL

% de CH ₃ OH	D _{teor.} *	D _{exp.}	1/D _{exp.}
0		80.37	0.0124
10	75.57	75.84	0.0132
20	70.77	71.02	0.0141
30	65.96	66.01	0.0151
40	61.16	61.24	0.0163
50	56,36	56.53	0.0194
60	51.56	51.53	0.0215
70	46.76	46.46	0.0241
80	41.95	41.46	0.0241
90	37.15	36.80	0.0272
100		32.35	0.0309

*Valores calculados de acuerdo a la ley de mezclas en peso:

$$D_{teor.} = \{ \%A (D_A) + \%B (D_B) \} / 100$$

donde A = agua y B = Metanol. D_A = 80.37 ; D_B = 32.35



3,3 POLAROGRAFIA DE LAS QUINONAS

EN MEZCLA HIDROMETANOLICA,

Ciertos sistemas quinona-hidroquinona fueron estudiados hace tiempo por Kolthoff^{2,3} en la mezcla agua-metanol al 50% en volumen con electrodo de gotas de mercurio, figura 3.2.

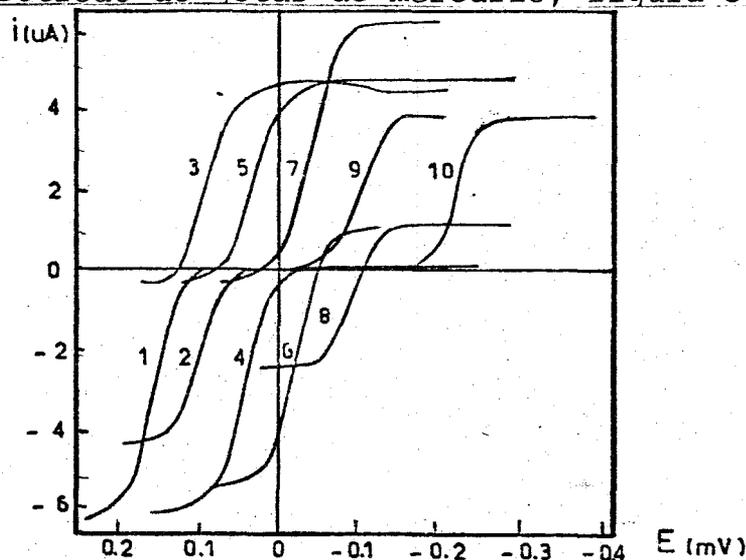


Fig. 3.2.- Curvas intensidad de corriente-potencial para varios sistemas quinona-hidroquinona en buffer I*
1, hidroquinona; 2, toluhidroquinona; 3, toluquinona; 4, p-xilohidroquinona; 5, p-xiloquinona; 6, pseudocumohidroquinona; 7, pseudocumoquinona; 8, durohidroquinona; 9, duroquinona; 10, 2,3-dimetil-1,4-naftoquinona.

*Buffer I: Acetato, pH = 5.40

Algunos de los resultados obtenidos por Kolthoff, se resumen en la tabla 3.10. En dicha tabla no se da el potencial de media onda de la benzoquinona "debido a la dificultad de eliminar completamente los máximos en el medio de metanol al 50%".

T A B L A 3 , 1 0

ONDAS ANODICAS Y CATODICAS DE VARIAS QUINONAS E HIDROQUINONAS
EN DIFERENTES SOLUCIONES REGULADORAS EN METANOL-AGUA AL 50%.

	COMPUESTO	C x10 ³ M	i _d x10 ⁶	(i _d /C) x10 ³	E _{1/2} (V/ECS)
	H ₂ Q	1.372	5.95	4.33	+ 0.146
	Q	0.936	5.95	5.74	
BUFFER I	PH ₂ Q	0.538	2.10	3.90	- 0.083
	PQ	0.577	2.35	4.07	- 0.080
	H ₂ Q	1.2	5.40	4.50	+ 0.112
BUFFER II	PH ₂ Q	0.307	1.42	4.63	- 0.124
	H ₂ Q	1.362	5.93	4.36	- 0.007
BUFFER III	PH ₂ Q	0.567	2.03	3.58	- 0.240
	PQ	0.539	2.24	4.16	- 0.240

Buffer I: Acetato pH = 5.40; Buffer II: Acetato pH = 6.06;
Buffer III: Fosfato pH = 7.97.

H₂Q: Hidrobenzoquinona; Q:p-benzoquinona; PH₂Q: 2,3,5- trimetil-6-(2'-hidroxipropil)-hidroquinona; PQ: 2,3,5-trimetil-6-(2'-hidroxipropil)-benzoquinona.

De los resultados reportados pueden extraerse tres conclusiones:

1o/ La relación i_d/C se vuelve más pequeña a medida que la quinona está más sustituida. Es muy peculiar que en todos los casos i_d/C es mayor que en la correspondiente hidroquinona. Se encontró una relación similar para benzoquinona e hidrobenzoquinona en agua²⁴. Por lo general el coeficiente de difusión para una quinona en un disolvente polar es notablemente mayor que el de la correspondiente hidroquinona.

2o/ En la oxidación reversible de una hidroquinona a quinona ó - en la reducción de quinona a hidroquinona, el potencial de oxidación aumenta aproximadamente 0.0591 V por unidad de pH a 25° C, de acuerdo a la tabla 3.11.

3o/ Un análisis de las ondas también muestra que la reducción -- de las quinonas y la oxidación de las hidroquinonas es reversi-- ble en el electrodo de gotas de mercurio. Puede demostrarse fá-- cilmente que en estos casos, la gráfica de potencial contra - $\log i/(i_d - i)$ da una línea recta con una pendiente de 0.0296. Como ejemplo, véase la figura 3.3, que exhibe la línea obtenida en la oxidación de la 2,3,5-trimetil-6-(2'-hidroxipropil)-hidrobenzoquinona.

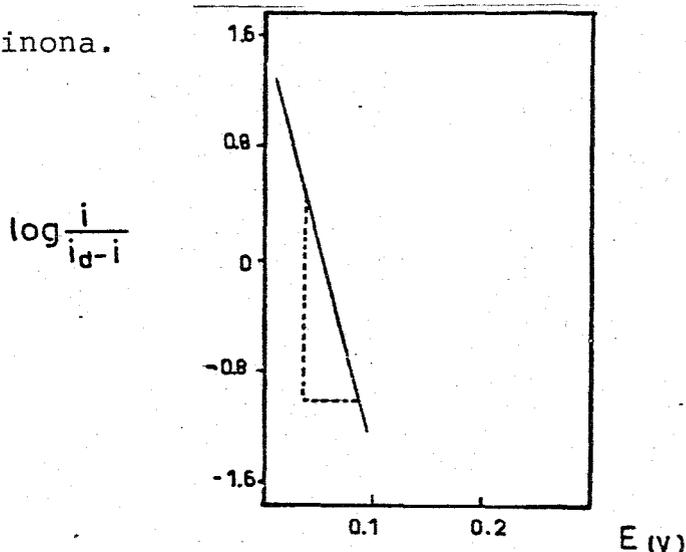


Fig. 3.3 Análisis de la onda de 2,3,5-trimetil-6-(2'-hidroxipropil)-hidrobenzoquinona 0.000538 M en el buffer I.

La pendiente de 0.031 está de acuerdo con el valor teórico - que se calculó con base en una transferencia reversible de dos - electrones.

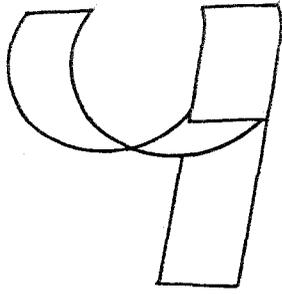
T A B L A 3 , 11

VARIACION DE $E_{1/2}$ CON EL PH PARA SISTEMAS

QUINONA / HIDROQUINONA

pH	5.40	6.06	7.97
$E_{1/2}$ de H_2Q	+0.146	+0.112	-0.007
$\Delta E_{1/2}/\Delta pH$	0.0515	0.0623	
$E_{1/2}$ de PH_2Q	0.083	-0.124	-0.240
$\Delta E_{1/2}/\Delta pH$	0.0621	0.0606	

H_2Q : hidrobenczoquinona; PH_2Q : 2,3,5-trimetil-6-(2'-hidroxi-propil)-hidrobenczoquinona.



SECCION EXPERIMENTAL

"Theory guides, experiment decides"

IZAAK MAURITS KOLTHOFF

PROCEDIMIENTOS; RESULTADOS Y SU DISCUSION

4.1 MEDIDA DEL pH EXPERIMENTAL

Bates, Paabo y Robinson²⁵, han demostrado que, en mezclas hidroalcohólicas, la respuesta de muchos electrodos de vidrio es casi inalterable, por tanto, el potencial de unión líquida también exhibe reproducibilidad satisfactoria y de ahí que el electrodo de vidrio convencional pueda usarse para las medidas de pH en el MEDIO.

Para la calibración del potenciómetro, se prepararon en el MEDIO, disoluciones amortiguadoras de pH conocido²²:

Acetato, pH = 5.49 y Fosfato. pH = 7.88

En la preparación de las disoluciones amortiguadoras se emplearon sustancias grado R.A. que se secaron cuando fue necesario. (Ver el Anexo, sección 6.1).

Las disoluciones amortiguadoras de pH se prepararon utilizando los pares ácido acético/acetato, ácido bórico/borato, dihidrógeno fosfato/monohidrógeno fosfato, así como hidróxido de sodio. Los amortiguadores acetato y fosfato se prepararon a partir de disoluciones 0.2 M de los ácidos respectivos (HOAc y KH_2PO_4) y se titularon potenciométricamente con NaOH patrón. Para preparar el amortiguador borato se valoró, también potenciométricamente, una disolución de bórax 0.2 M con HCl patrón. A partir de las curvas correspondientes se fijaron las proporciones de ácido y de base a mezclar para obtener el pH deseado.

La concentración total (de ácido más base), en las disoluciones fue de 0.13 ± 0.02 M.

El dominio de pH de las quince disoluciones amortiguadoras de trabajo fue de $5.00 \leq \text{pH} \leq 13.10$

4.2 DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE LA CONSTANTE DE DISOCIACION DE LA PEREZONA

Para conocer la constante de disociación de la perezona en el MEDIO, se preparó una disolución de concentración del orden de 10^{-3} M y se valoró potenciométricamente con NaOH patrón (0.0480 N). Los valores de pH en la valoración de una alícuota de 40.0 ml se dan en la tabla 4.2. Se empleó una bureta de 10.00 ml., con precisión de 0.01 ml.

T A B L A 4.1

VALORES DE pH EN LA TITULACION DE PEREZONA

V de NaOH/ml	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.20
pH	4.85	5.80	6.20	6.40	6.60	6.75	6.90
V de NaOH/ml	1.60	1.80	2.00	2.20	2.40	2.60	2.80
pH	7.35	7.70	9.35	10.10	10.35	10.55	10.55

El análisis de regresión de los datos dió la ecuación:

$$\text{pH} = 6.7 + 0.93 \log \frac{|\text{PZ}^-|}{|\text{HPZ}|} \quad (4.2.1)$$

con $r = 0.9989$.

Por tanto, el valor de la constante de disociación de la perazona en medio metanol-agua al 50% es de 6.7 mol-l^{-1} .

4.3 ESTUDIO POLAROGRAFICO DEL COMPUESTO

4.3.1 DOMINIO DE ELECTROACTIVIDAD DE LOS DIVERSOS MEDIOS AMORTIGUADORES.

Los polarogramas de las diversas disoluciones amortiguadoras se trazaron en las condiciones descritas en el Anexo, sección 6.2. La figura 4.1 muestra los resultados.

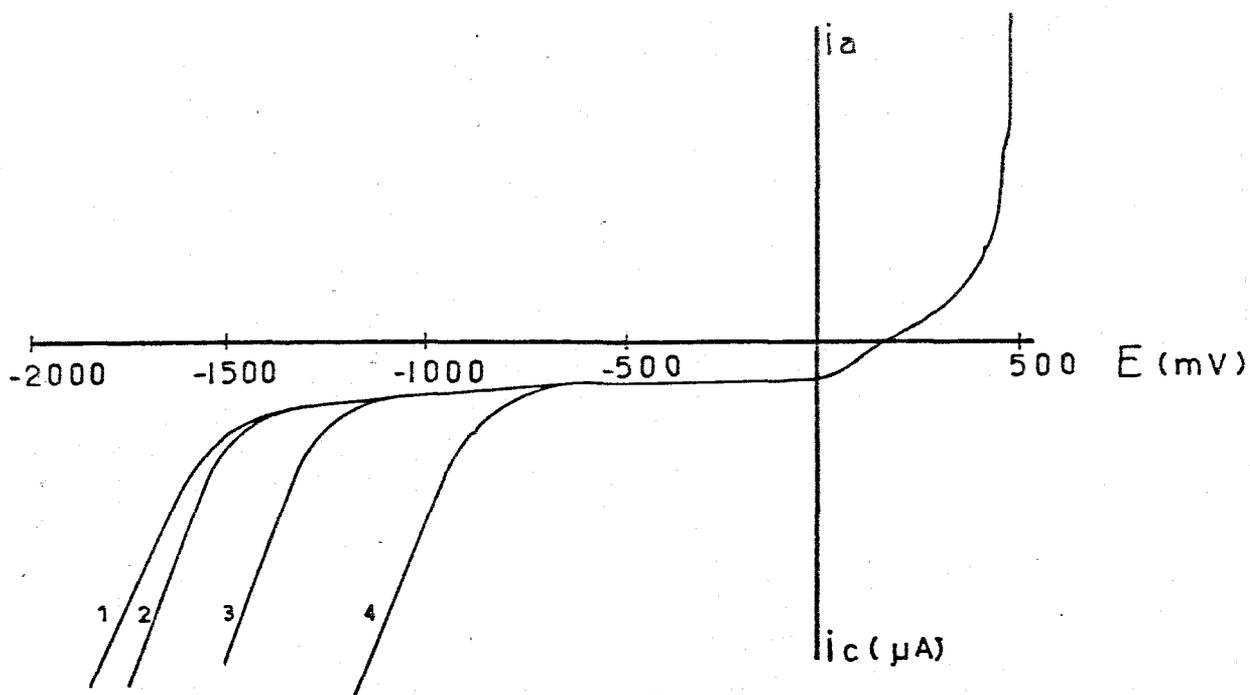


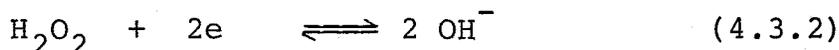
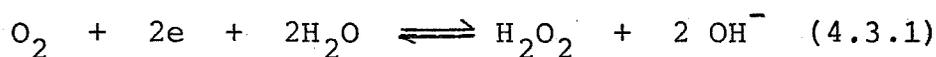
FIG. 4.1 Dominio de electroactividad de diversos sistemas en el MEDIO

- Curva 1.- Coinciden: Bórax, pH=10.8; NaOH, pH=12.7 y KCl 0.1 M
 Curva 2.- Coinciden: Fosfato, pH=8.0; TRIS, pH=9.7 y NaClO₄ 0.1 M
 Curva 3.- Corresponde a Acetato, pH=5.5
 Curva 4.- Corresponde a Oxalato, pH=2.5

El intervalo de potencial que puede imponerse a la solución con el polarógrafo utilizado, varía de +500 mV a -3000 mV. Para todos los sistemas citados en la fig. 4.1, el límite en oxidación corresponde a la oxidación del mercurio. En cambio, el límite en reducción, se ve influido por dos reacciones diferentes dependiendo del sistema. Por un lado, las curvas 1 y 2, muy cercanas entre sí, representan sistemas donde el pH va desde 8 hasta 12.7. Por tanto, no es el pH el que influye en el desplazamiento de la barrera de reducción. La reacción que limita el dominio de electroactividad en esta zona corresponde a la reducción de los cationes sodio y potasio presentes en todos los sistemas presentados en la fig. 4.1. Por otro lado, las barreras de reducción en las curvas 3 y 4 corresponden a la reducción del protón, el cual se encuentra amortiguado en estos sistemas.

Con base en los resultados se decidió no utilizar disoluciones amortiguadoras de oxalato.

El dominio de electroactividad se fijó entre +500 y -1500 mV. Dentro de este límite, se observan dos ondas en reducción, de alturas diferentes. La primera, más alta de las dos, en 125 mV y la segunda (poco notoria) en -850 mV. La presencia de estas ondas puede atribuirse a la reducción del oxígeno disuelto. Zuman²⁶ señala que la solubilidad del oxígeno, en mezclas agua-alcohol y KOH 0.1 M como electrolito soporte, aumenta notablemente para cantidades de alcohol superiores al 30%. En el caso del etanol, la primera y la segunda ondas de reducción del oxígeno en medio básico corresponden a las ecuaciones:



Estos equilibrios tienen potenciales de media onda próximos a -200 y -1300 mV, respectivamente, siendo la diferencia entre estos potenciales de 1100 mV. Esta diferencia también se observa en los polarogramas obtenidos en el MEDIO. Por tanto, se concluye que la onda a 125 mV, (del orden de 3 μ A), corresponde a la primera reacción de reducción de oxígeno, mientras que la onda situada a -850 mV aproximadamente, corresponde a la reducción del agua oxigenada.

La corriente de reducción del oxígeno puede llegar a ser apreciable como se observa en la fig. 4.2. Esto constituye un problema experimental, de modo que es necesario eliminar completamente el oxígeno disuelto en las disoluciones que se estudian. Pero la redisolución de oxígeno en el MEDIO básico es casi inmediata por lo que se requiere trazar los polarogramas rápidamente y que

todo el sistema se encuentre aislado de la atmósfera.

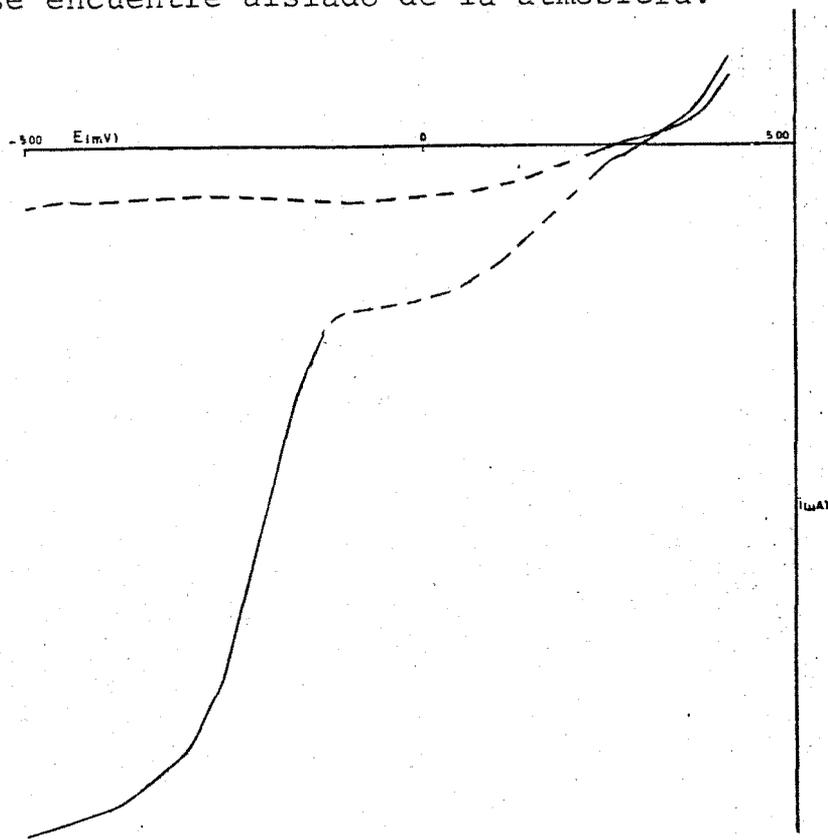


FIG. 4.2 Polarogramas de disoluciones básicas

Curva 1.- El MEDIO básico sólo, pH = 12.0

Curva 2.- El MEDIO básico con perezona. La onda punteada desaparece con el burbujeo prolongado de nitrógeno.

Para eliminar el oxígeno se usa nitrógeno. El gas, proveniente de un cilindro comercial se pasa a través de un tren de tres botellas que contienen respectivamente: disolución básica de pirogalol en el MEDIO, disolución de ditionito de sodio con indicador redox, carmín de índigo en el MEDIO básico y, el MEDIO básico sólo. En las primeras dos se absorbe el oxígeno que el nitrógeno pudiera traer como impurezas y, en la tercera, el nitrógeno se satura con vapores de la mezcla hidroalcohólica para evitar la variación de la composición en el MEDIO. Finalmente, el gas se burbujea en las muestras a 180 ml-min^{-1} durante 40 minutos aproximadamente. En el agua, la eliminación de oxígeno requiere un tiempo mucho me

nor a 40 minutos. Sin embargo, en el MEDIO es necesario burbujear todo ese tiempo. Kolthoff²³ reporta el burbujeo de nitrógeno durante, por lo menos, una hora para eliminar el oxígeno disuelto en muestras de quinonas preparadas en metanol al 50% en volumen. Para determinar el burbujeo en este trabajo, se preparó una disolución básica de ditionito de sodio al 1% con unas gotas de carmín de índigo en el MEDIO y se saturó de aire. La disolución adquirió un color azul. (En ausencia de oxidantes, el carmín de índigo es amarillo). Se burbujeó nitrógeno, midiendo el tiempo que la disolución tardó en virar al color amarillo; este tiempo fue de una hora aproximadamente.

4.3.2 ONDAS VOLTAMPEROMETRICAS DE LA PEREZONA

Uno de los propósitos de esta investigación fue estudiar las características de las ondas polarográficas de la perezona y compararlas con las que se han citado en la literatura para algunos sistemas quinona/hidroquinona. Puesto que solamente se dispuso de la forma oxidada HPz, se proyectó realizar una electrólisis para obtener la forma reducida HPz (Red). Antes de efectuarla, se determinó, vía reacción química, el número de electrones necesarios para reducir a la perezona; esta reacción se realizó en MEDIO básico.

4.3.2.1 Valoración amperométrica de perezona en MEDIO básico.-

Una alícuota de 5 ml de perezona de concentración 0.004 M, se completa a un volumen de 25 ml con NaOH 0.1 M en el MEDIO. En la disolución se burbujea nitrógeno por una hora.

Inmediatamente antes de emplearla, se prepara una disolución acuosa de ditionito de sodio, utilizando para ello agua hervida y fría. Esta disolución se estandarizó con ferricianuro de potasio²⁷.

Utilizando una bureta de 10.00 ml, se adicionaron volúmenes variables de la disolución de ditionito de sodio a la muestra de perezona, registrando su polarograma después de cada adición. Los resultados se ven en la figura 4.3.

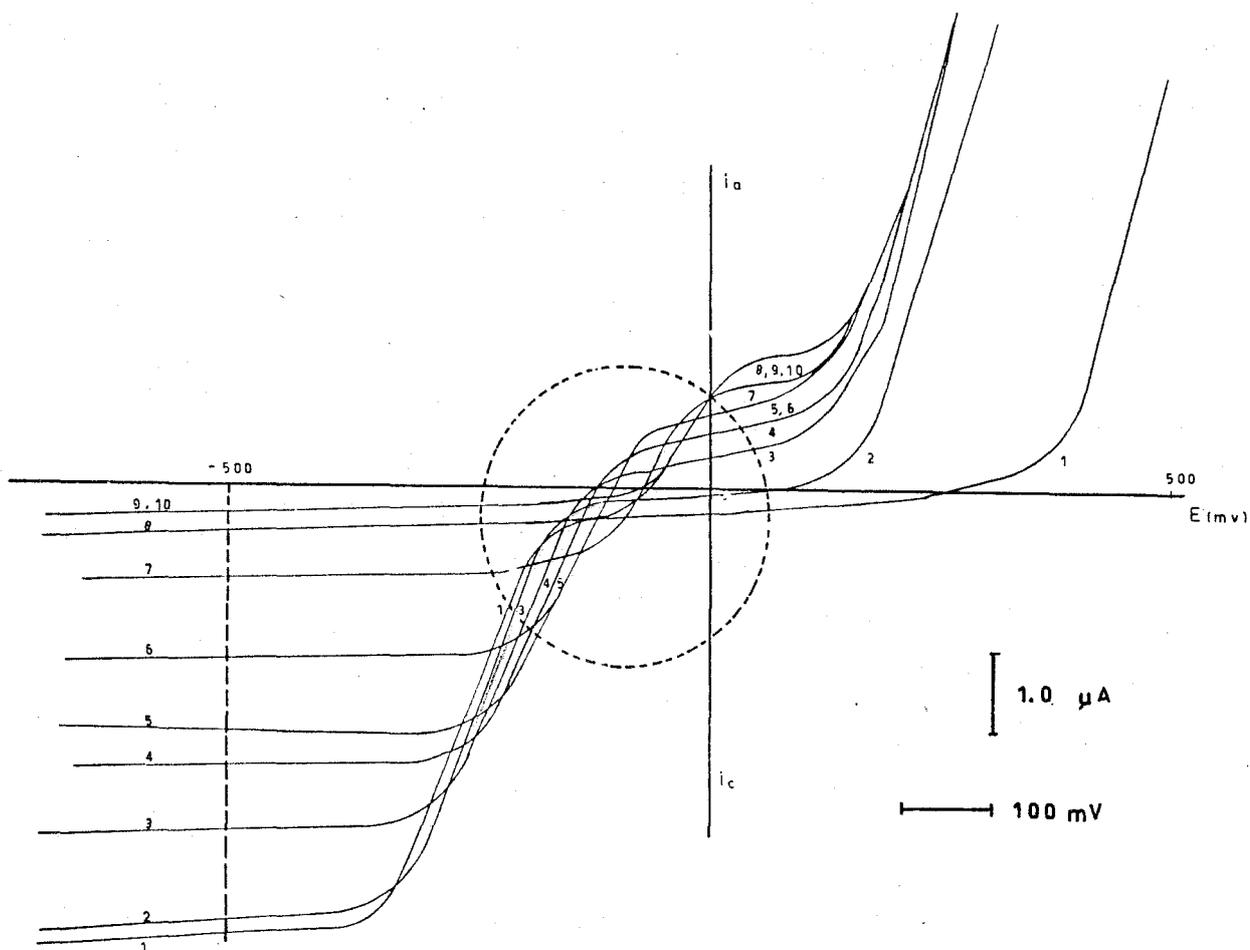


FIG. 4.3 Polarogramas registrados durante la valoración de perezona con ditionito de sodio estándar. La relación entre la curva, c , y la fracción en mol acumulada después de cada adición de ditionito, f , se indica en la siguiente tabla:

c	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
f	0.0	0.06	0.21	0.51	0.60	0.75	0.90	1.15	1.20	1.35

La razón volumen de valorante- corriente límite de difusión de la disolución de perezona, medida a $E = 0.500 \text{ V/ECS}$, se tabula enseguida:

Volumen de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}/\text{ml}$	0.0	0.2	0.7	1.7	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
$i_d/\mu\text{A}$	5.85	5.55	5.03	3.45	3.00	2.17	1.13	0.60	0.30	0.30

El trazo de estos datos aparece en la figura 4.4. Los valores de la corriente se determinaron a partir de la altura de la onda en el papel graficador.

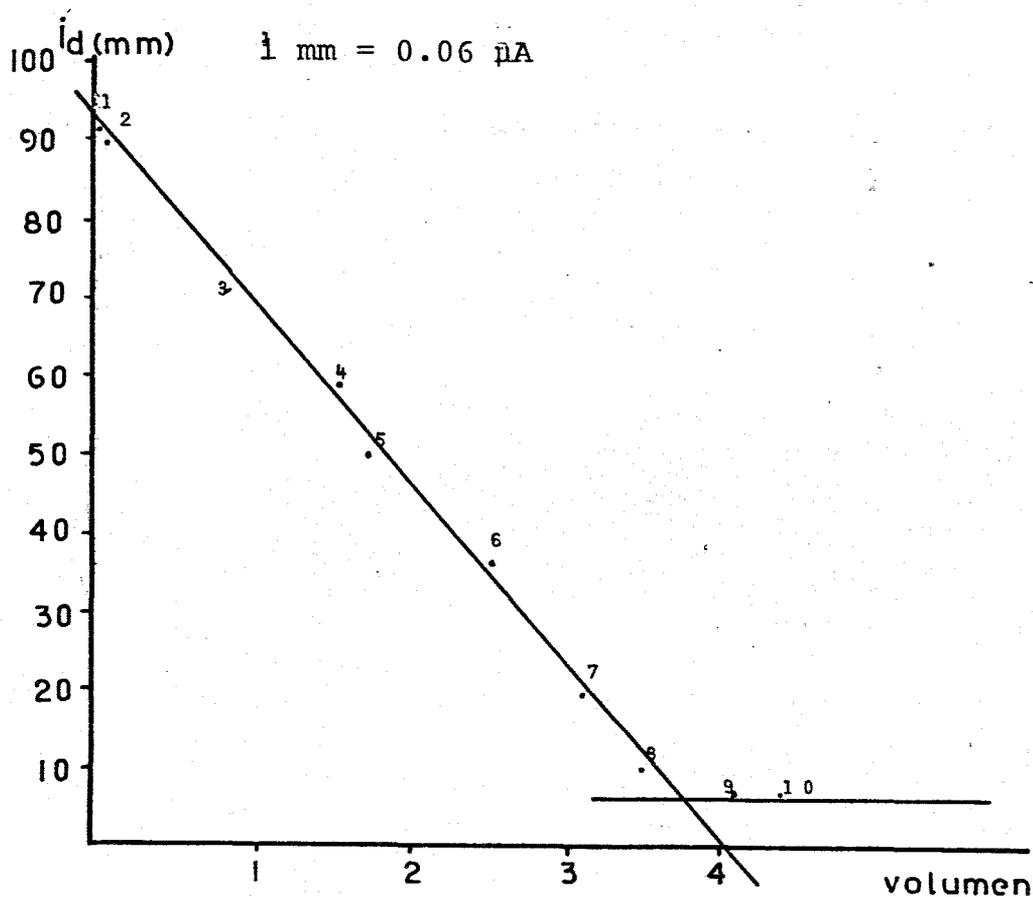
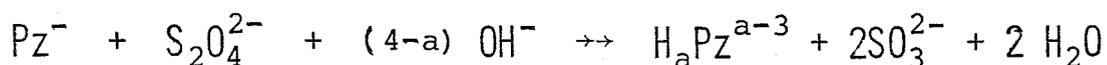


FIG. 4.4 Curva de valoración amperométrica de perezona en el MEDIO básico, con ditonito de sodio acuoso. $E = -0.500 \text{ V}$.

A partir de la fig. 4.4 se encontró un volumen equivalente de 3.76 ml de ditonito de sodio de concentración 0.006 M; este volumen corresponde a 2.26×10^{-2} milimoles. La alícuota de perezona fue de 5 ml, equivalentes a 2.0×10^{-2} milimoles. Por tanto, la relación molar perezona/ditonito es aproximadamente de 1:1.

El consumo de un exceso de ditionito (2.6×10^{-3} milimoles) puede deberse a la presencia de oxígeno disuelto durante el trazo de los polarogramas en una concentración del orden de 2×10^{-4} M en la disolución.

Considerando los resultados expuestos, se propone que la reacción de reducción de perezona por ditionito en MEDIO básico se exprese en la forma siguiente:



donde a es un número entero comprendido entre 0 y 3 dependiendo del pH. Esta reacción involucra dos electrones intercambiados.

Por otro lado, el estudio de cada una de las curvas de la figura 4.3, permite observar lo siguiente: El límite de oxidación se desplaza inmediatamente después de la adición del primer volumen de ditionito, lo que indica que la especie involucrada en la oxidación del mercurio no es Hg^{2+} . Además, se puede observar que las alturas de las ondas de oxidación no corresponden a la disminución de éstas en la zona de reducción. También, se ve que el potencial de media onda del sistema aumenta con la reducción de la perezona, lo que sugiere que, durante esta reacción hay un consumo de base, es decir, una disminución del pH. En efecto, la disolución final tuvo un pH de 8.3, mientras que la inicial dió una medida de pH de 12.7.

Para aclarar si las ondas que aparecen dentro del círculo en la fig. 4.3, se deben a la perezona reducida ó a la oxidación de ditionito en exceso, se realizó una reducción por electrólisis preparativa de la perezona. Otro objetivo de esta electrólisis fue el de preparar suficiente perezona reducida como para permitir el

estudio del par redox $\text{HPz}/\text{HPz}_{\text{red}}$.

4.3.2.2 Electrólisis de la Perezona.- La reducción electroquímica de perezona 8×10^{-4} M en MEDIO básico, se llevó a cabo utilizando una celda de electrólisis con dos compartimientos unidos mediante un puente de agar-solución salina. En la semicelda anódica se dispuso KCl 1 M con un electrodo de platino de superficie igual a un centímetro cuadrado como ánodo, mientras que en la semicelda catódica, se dispuso perezona en MEDIO básico de $\text{pH}=12.7$, añadiéndose en el fondo de la celda un lecho de mercurio que actúa como cátodo haciendo contacto eléctrico con el circuito mediante un alambre de platino. Figura 4.5.

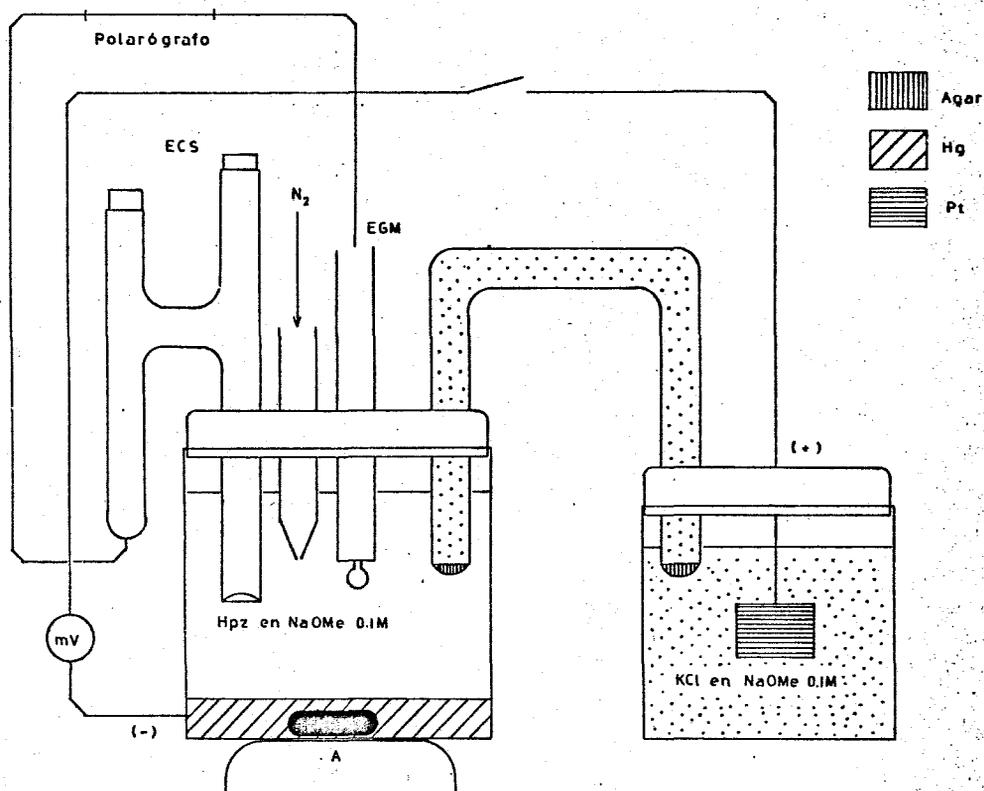


FIG. 4.5 Montaje para realizar la electrólisis de la perezona.

La electrólisis se efectuó a un potencial de -0.500 V con base en que, a este potencial, la corriente de difusión de la perezona ha alcanzado ya un valor límite. (Fig. 4.3) Para fijar el potencial se usó una fuente de poder Hewlett-Packard. Durante la electrólisis, la disolución se mantuvo agitada por una barra magnética. La corriente de electrólisis se midió con un galvanómetro acoplado al circuito.

En la figura 4.6 se presentan las curvas i - E en el transcurso de la electrólisis.

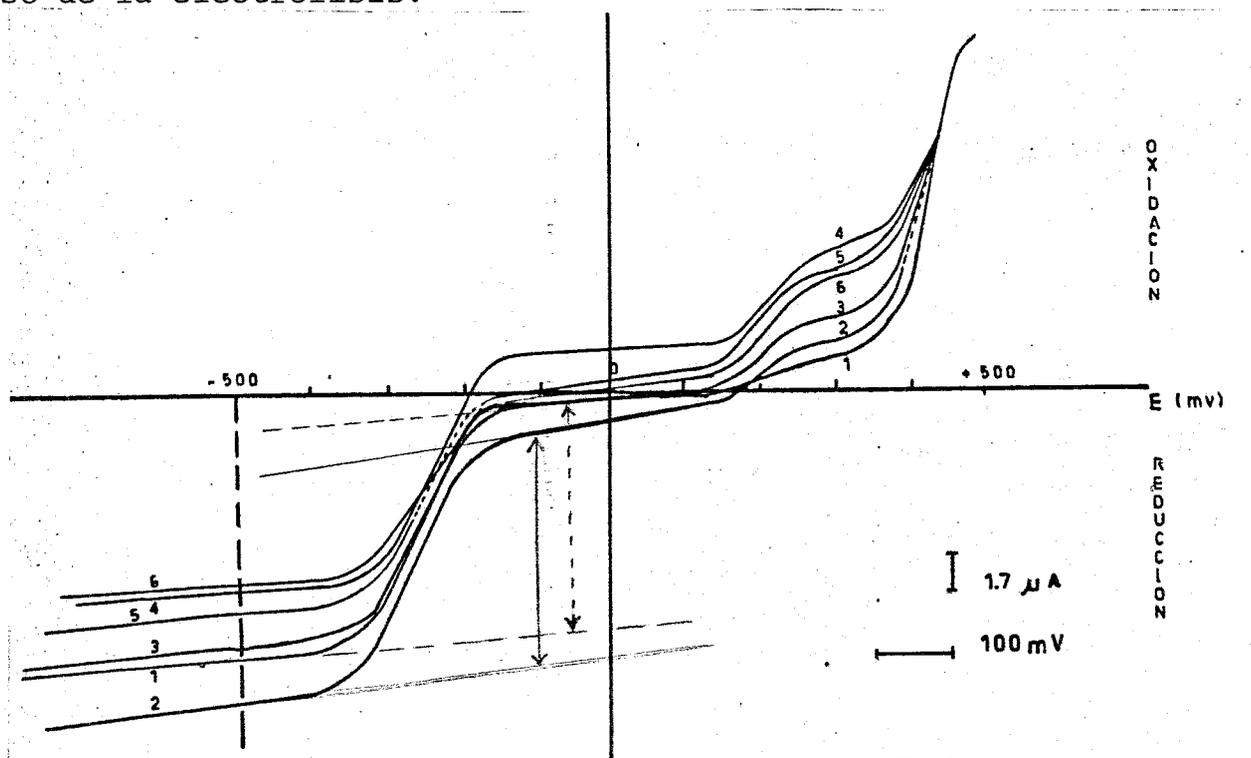


FIG. 4.6 Registro de los polarogramas de $Pz^{\bar{}}$ durante la electrólisis.

CURVA	CONDICIONES DE OBTENCION DE LOS POLAROGRAMAS
1	Antes de iniciar la electrólisis. Se burbujeó N_2 por 1 h.
2	Inmediatamente después de 20 minutos de electrólisis.
3	Inmediatamente después de 40 minutos de electrólisis.
4	Inmediatamente después de 80 minutos de electrólisis.
5	La muestra anterior, después de más de 15 min. de reposo.
6	Inmediatamente después de 60 min. de una nueva electrólisis.

Se partió de una disolución de perezona en la que se burbujeó nitrógeno por una hora. Su polarograma corresponde a la curva

1. La curva 2 muestra una onda a potencial ligeramente menor que + 200 mV (\leftarrow), Esta corresponde a oxígeno redissuelto en la disolución. A esto se debe el aumento de la corriente a potencial de - 500 mV. (Nótese que no hay diferencia entre las alturas de las ondas en las curvas 1 y 2.

La presencia de oxígeno en las disoluciones fue un problema considerablemente serio durante todo el desarrollo del trabajo. Para reducirlo, se mantuvo la punta del tubo proveedor de N_2 dentro de la disolución durante la electrólisis.

Las curvas 1-6 de la fig. 4.6, muestran un bajo rendimiento de la electrólisis. Excepto la disolución correspondiente a la curva 4, que presenta una onda de oxidación con $E_{1/2} = - 250$ mV, en las demás, el producto reducido se re-oxida tan rápidamente que no es posible observar esta onda. Esto también se puso en evidencia por observación de la decoloración de la disolución durante la electrólisis, y el regreso a su color inicial durante el trazo del polarograma.

Cabe señalar que en la reducción química, fig. 4.3, se observa un desplazamiento del valor $E_{1/2}$ de las ondas, debido al cambio de pH registrado. En cambio, en la electrólisis, fig. 4.6, el $E_{1/2}$ permanece casi constante.

También debe señalarse que, en la reducción química y en presencia de un exceso de ditionito, no se observó la re-oxidación de la perezona reducida. Por tanto, resulta válido suponer que las posiciones relativas de los potenciales de oxidación de los sistemas son:

De la inspección de las figuras 4.3 y 4.6 se advierte que existe una diferencia entre el producto de reducción de HPz obtenido por vía química y el obtenido por vía electroquímica. En la reducción con ditionito, el límite de oxidación se desplaza hacia potenciales menores, mientras que en la electrólisis se observan ondas de oxidación, con $E_{1/2} \approx + 200$ mV, cuya i_d aumenta con el avance de la electrólisis. Se supuso que estas ondas corresponden a peróxido de hidrógeno formado durante la reducción del O_2 disuelto (ec. 4.3.1). Para comprobarlo, se prepararon disoluciones hidrometanólicas de H_2O_2 de diferente concentración. En la figura 4.7 se presentan los polarogramas de las diferentes disoluciones. Estos polarogramas muestran el incremento de las ondas de difusión de H_2O_2 en la zona anódica, situadas a $E_{1/2} \approx + 200$ mV.

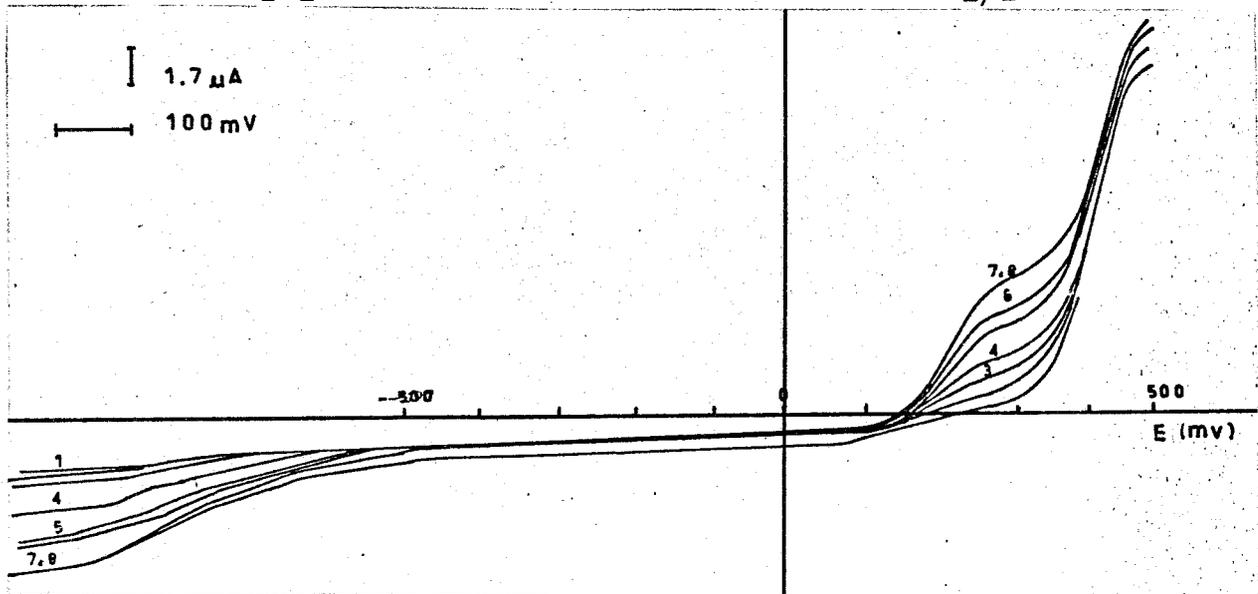


FIG. 4.7 Efecto de la adición de H_2O_2 al MEDIO.

Las curvas 1.7 se numeraron de acuerdo al aumento de la concentración de peróxido en la disolución.

En la fig. 4.7 se ve que el H_2O_2 disuelto en el MEDIO, da on das anódicas al mismo potencial que aparecen las ondas resultan - tes de la electrólisis de la perezona.

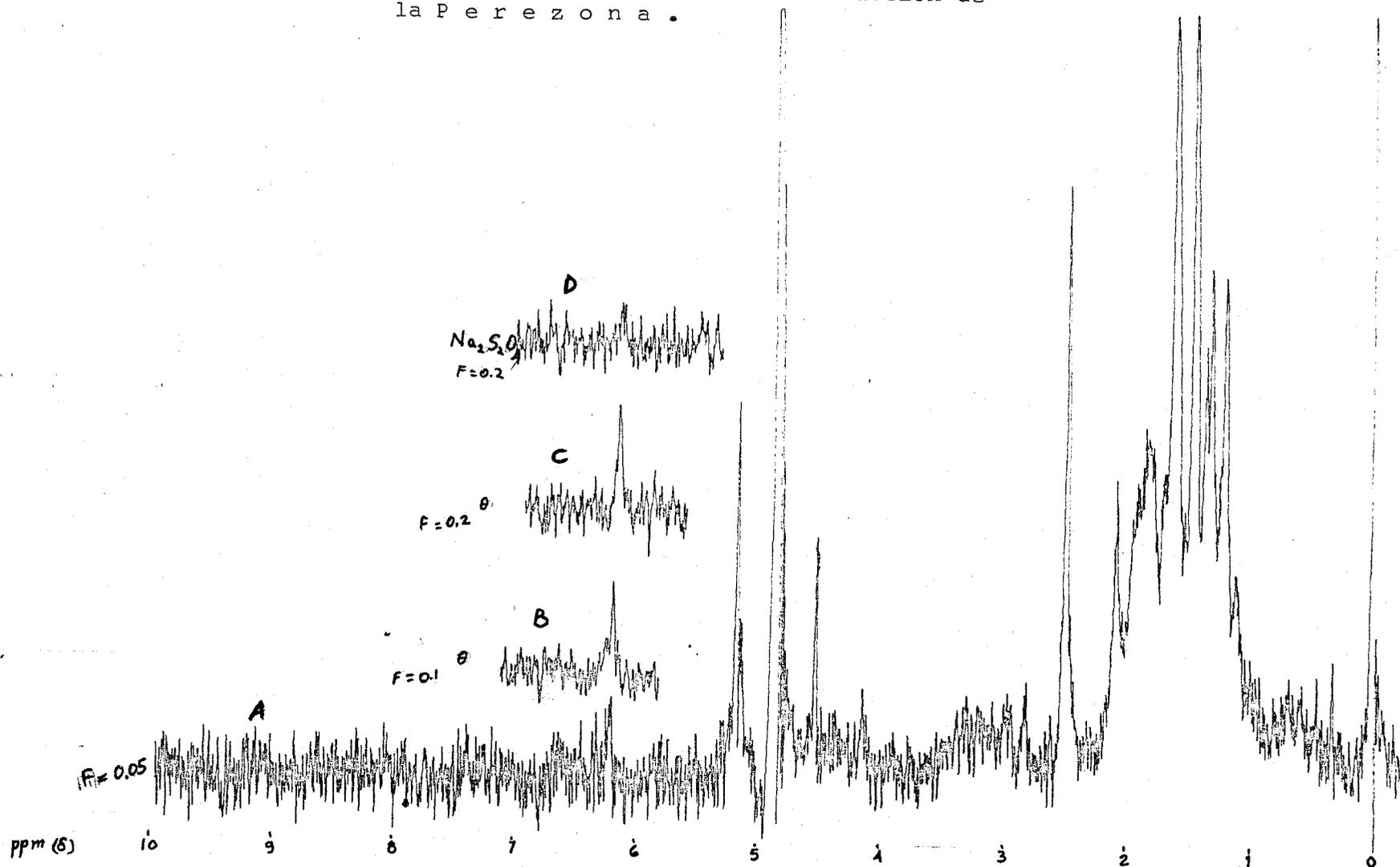
4.3.2.3 Ensayos para la reducción química preparativa de perezona. Debido a que el producto obtenido por reducción electroquímica de la perezona no pudo conservarse, y con el objeto de obtenerlo en cantidad suficiente para analizarlo por R.M.N, se intentó reducir perezona por la vía química. Se utilizó el ditionito como reductor con base en que esta sal se usó también en la valoración redox de la perezona. Además Kolthoff²³ reporta la obtención de algunas hidroquinonas por reducción de las quinonas correspondientes, con ditionito de sodio.

En un primer intento se mezclaron 0.1 g de HPz en suspensión acuosa y un pequeñísimo trozo de sodio. No hubo reacción violenta. Se obtuvo una disolución de color violeta. A ésta se le agregó disolución acuosa saturada de ditionito de sodio hasta decoloración. El producto protegido de la atmósfera se neutralizó con HCl diluido y se secó en estufa al vacío a 75°C. por 6 hrs. Al recristalizar el producto incoloro, en atmósfera de nitrógeno, este viró a amarillo nuevamente. Se ensayaron repetidamente, sin éxito, ésta y otras reacciones de reducción de quinonas²⁸. En ningún caso se obtuvo una cantidad apreciable y estable de perezona reducida.

Para probar que el producto reducido inestable no se descompone sino que se regenera a perezona, se redujo perezona básica, (perezonato) con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ en la forma ya descrita, pero cambiando el agua por óxido de deuterio. La reducción se efectuó en el propio tubo de R.M.N. Inmediatamente se obtuvieron los espectros de resonancia que se detallan a continuación:

Espectro_A. En él ya no aparece la señal del protón en el C-6 del anillo, propia del H vinílico, (figura 4.8). Además, en 5 ppm aparece la señal del agua formada por intercambio del protón con D_2O .

FIG. 4.8 Espectro RMN del producto de reducción de la Perezona .



AMP. ESPECTRO 2000

SWEEP TIME 5

min NUCLEO H¹

SAMPLE Perezona OPERADOR V. B.

FILTRO Variable

SWEEP WIDTH 5

ppm ZERO REF DSS

Na₂S₂O₄ DATE VIII/23/84

RF PODER 0.06

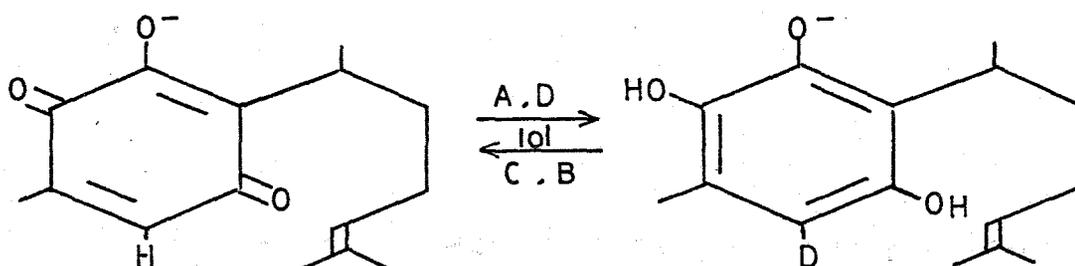
END OF SWEEP 0

ppm SAMPLE TEMP Amb.

SOLVENT D₂O

Pasados unos minutos, se trazaron nuevamente dos espectros más, apreciándose un aumento de la señal entre 6 y 7 ppm, espectros B y C de la fig. 4.8. Finalmente, se agregó más ditionito y se encontró que esta señal desaparece, espectro D.

De estos espectros se concluye la regeneración de la perezona a partir de su forma reducida.



4.3.3 CRITERIO DE APROXIMACION EN EL ESTUDIO DE LA REVERSIBILIDAD DEL SISTEMA.

Debido a la imposibilidad de preparar y conservar la perezona en su forma reducida, se estudió únicamente el comportamiento polarográfico de HPz en el MEDIO amortiguado en el intervalo de pH de 5 a 13.

Se trazaron polarogramas de disoluciones de HPz con los amortiguadores descritos en la sección 4.1, en el dominio de electroactividad del MEDIO. (Sección 4.3.1). Las condiciones experimentales a las cuales se obtuvieron las ondas correspondientes, se dan en el Anexo, sección 6.2.

Tomando polarogramas representativos de cada disolución amortiguadora, se han representado gráficamente los valores de $E = f \log(i_d - i)/i$ y se observó un comportamiento lineal, como se muestra en la figura 4.9. A partir de estas gráficas se han calculado los valores del potencial de media onda, $E_{1/2}$. Estos se repor

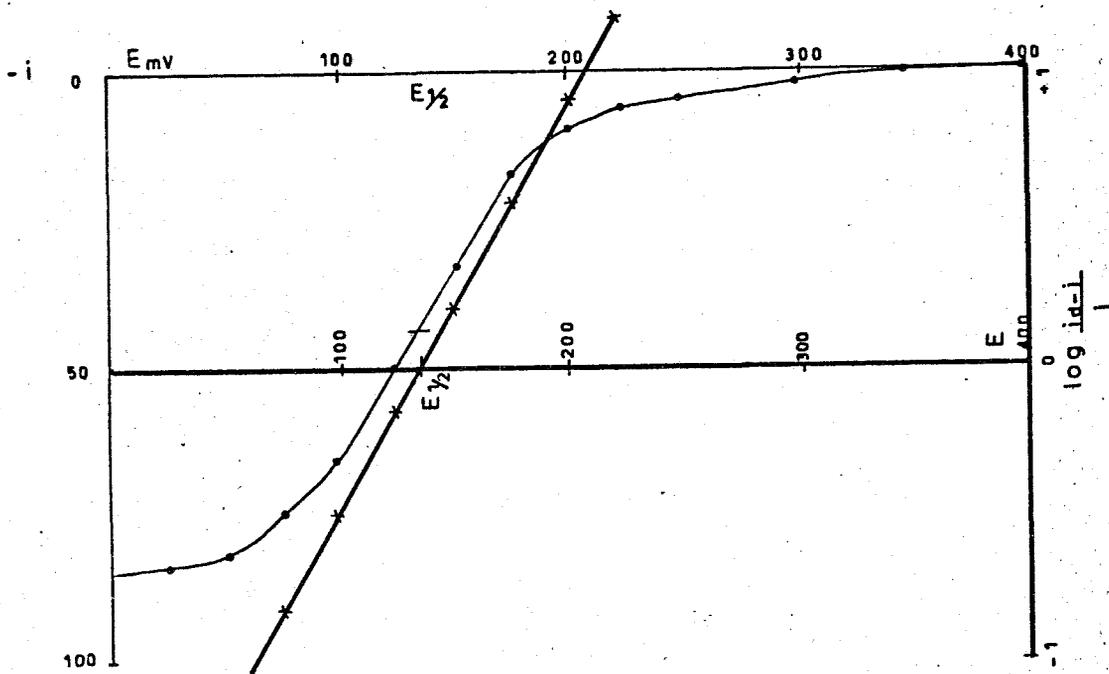


FIG. 4.9 Polarograma y trazo de la curva $\log\{(i_d - i)/i\}$ -E para perezona en MEDIO fosfato, de pH = 8.4

tan en la tabla 4.3. Además, en esta tabla se incluyen los valores promedio de la pendiente de la función $E = f\{\log(i_d - i)/i\}$ en contrada para cada serie amortiguadora. Este valor, \bar{m} , depende del intervalo de pH considerado, el cual está definido por los cuatro amortiguadores: acetato, fosfato, borato y sosa.

TABLA 4.3

POTENCIALES DE MEDIA ONDA (V vs ECS) PARA LA PEREZONA

pH	\bar{m}	HOAc/OAc ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻	BORAX	NaOH
5.00	61	0.362	76	90	81
5.40		0.357	-	-	-
5.65		0.339	-	-	-
5.70		0.331	-	-	-
6.00		0.302	-	-	-
6.35		0.290	-	-	-
6.65		-	0.265	-	-
7.10		-	0.190	-	-
8.00		-	0.113	-	-
8.40		-	0.135	-	-
9.85		-	-	-0.029	-
10.55		-	-	-0.090	-
11.20		-	-	-	-0.117

De la tabla 4.3 se pueden analizar dos parámetros: $E_{1/2}$ y \bar{m}

Primer parámetro: $E_{1/2}$

Los valores de $E_{1/2}$ en la tabla 4.3 muestran que el potencial del sistema disminuye cuando decrece la acidez del MEDIO. El mismo comportamiento se observó en los siguientes sistemas: Perezona y su reductor conjugado en mezcla hidroetanolica¹⁴, Quin hidrona en disoluciones amortiguadoras de acetato y fosfato²⁶, Quinhidrona en disoluciones metanólicas amortiguadas de oxalato, salicilato y benzoato²⁹ e Hidroquinona en disoluciones amortiguadoras de acetato y fosfato en metanol al 50% en volumen²³.

Para determinar la variación del potencial de media onda con el pH, se tomaron los datos de la tabla 4.3 en dos intervalos limitados por el valor de pK_a de la perezona. Se encontraron las siguientes expresiones para $E_{1/2}$:

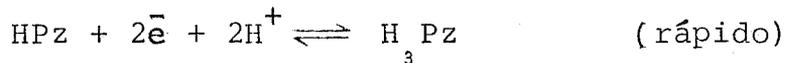
$$5 < \text{pH} < 6.7 : E_{1/2} = 0.688 - 0.063\text{pH} \quad (\text{Volt}); \quad r = -0.9780 \quad (4.3.3)$$

$$6.7 < \text{pH} < 13.3 : E_{1/2} = 0.828 - 0.088\text{pH} \quad (\text{Volt}); \quad r = -0.9819 \quad (4.3.4)$$

En el caso de un sistema rápido, las ecuaciones 4.3.3 y 4.3.4, corresponden a una línea recta cuya ordenada al origen es el potencial normal del sistema a pH cero y cuya pendiente debería ser $(0.05916/n)V$ a 25°C.

Las ecuaciones experimentales citadas, sí son líneas rectas, pero las pendientes distan mucho de ser $\approx 0.060/2$, por el contrario, resultan mucho mayores.

La ec. 4.3.3 puede explicarse si se considera que el equilibrio de reducción en el MEDIO ácido es:



donde:

$$E = E_1 + \frac{0.060}{2} \log \frac{|\text{HPz}| |\text{H}^+|^2}{|\text{H}_3\text{Pz}|}$$

ó

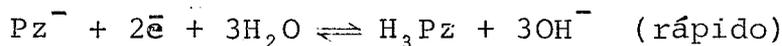
$$E = E_1 - \frac{0.060 (2)}{2} \text{pH} + 0.030 \log \frac{|\text{HPz}|}{|\text{H}_3\text{Pz}|}$$

con

$$E' = E_1 - 0.060 \text{pH}$$

Esta ecuación es muy semejante a la ec. 4.3.3.

Por otro lado, la ec, 4.3.4 puede justificarse considerando que, en MEDIO básico, el equilibrio que tiene lugar es:



con

$$E = E_2 + \frac{0.060}{2} \log \frac{|\text{Pz}^-| |\text{H}^+|^3}{|\text{H}_3\text{Pz}| K_s^3}$$

desarrollando y reordenando términos se tiene:

$$E = E_2 + \frac{0.060}{2} \log \frac{|\text{H}^+|^3}{K_s^3} + \frac{0.060}{2} \log \frac{|\text{Pz}^-|}{|\text{H}_3\text{Pz}|}$$

con

$$E'' = E_2 + 0.090 \cdot \text{p}K_s - 0.090 \text{pH}$$

Esta ecuación también es muy semejante a la ec. 4.3.4.

Segundo Parámetro: \bar{m}

Teóricamente, la gráfica de la función $E = f\{\log(i_d - i)/i\}$ para un sistema rápido, debe corresponder a una línea recta de pendiente $m = \frac{RT}{nF}$ ó $\frac{0.05916}{n}$ V a una temperatura de 25°C, y con una ordenada al origen, igual al potencial de media onda, $E_{1/2}$, del sistema.

En el caso de un sistema lento, la expresión de la pendiente de la recta involucra, además de los electrones intercambiados, al parámetro α , y, por tanto, la pendiente de dicha recta no es criterio suficiente para determinar el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica.

Un examen de los valores de \bar{m} en la tabla 4.3, conduce a suponer que el sistema deja de ser rápido a medida que aumenta el pH. Este resultado se opone a los resultados obtenidos independientemente por Zuman y Kolthoff, quienes encontraron que en medio acuoso regulado de pH 3.7 a 7.6²⁶ y en metanol al 50% en volumen en el dominio de pH de 5.4 a 7.97²³, el sistema Quinona/Hidroquinona, es rápido. En este último medio, Kolthoff determinó también que el potencial de oxidación varía en 59 mV por unidad de pH a 25°C.

En consecuencia, el protón del oxhidrilo en la quinona estudiada es, aparentemente, el factor determinante en la diferencia de comportamiento entre la perezona y las otras quinonas, y esta diferencia es más marcada en los MEDIOS básicos. En efecto, los resultados experimentales solo pueden atribuirse a la posibilidad de una reacción química acoplada, que limita la velocidad de transferencia de masa y, por tanto, la velocidad global de reducción de la perezona.

4.3.3.2 ESQUEMA CUADRADO PARA LA REDUCCION DE PEREZONA.- En esta sección, la perezona reducida se designa por H_3Pz .

De acuerdo a la sección 2.1.5.2, existen varios posibles mecanismos de reducción para la perezona. En la figura 4.10 se presenta el esquema cuadrado de todos los posibles intermedios en la reducción de la perezona.

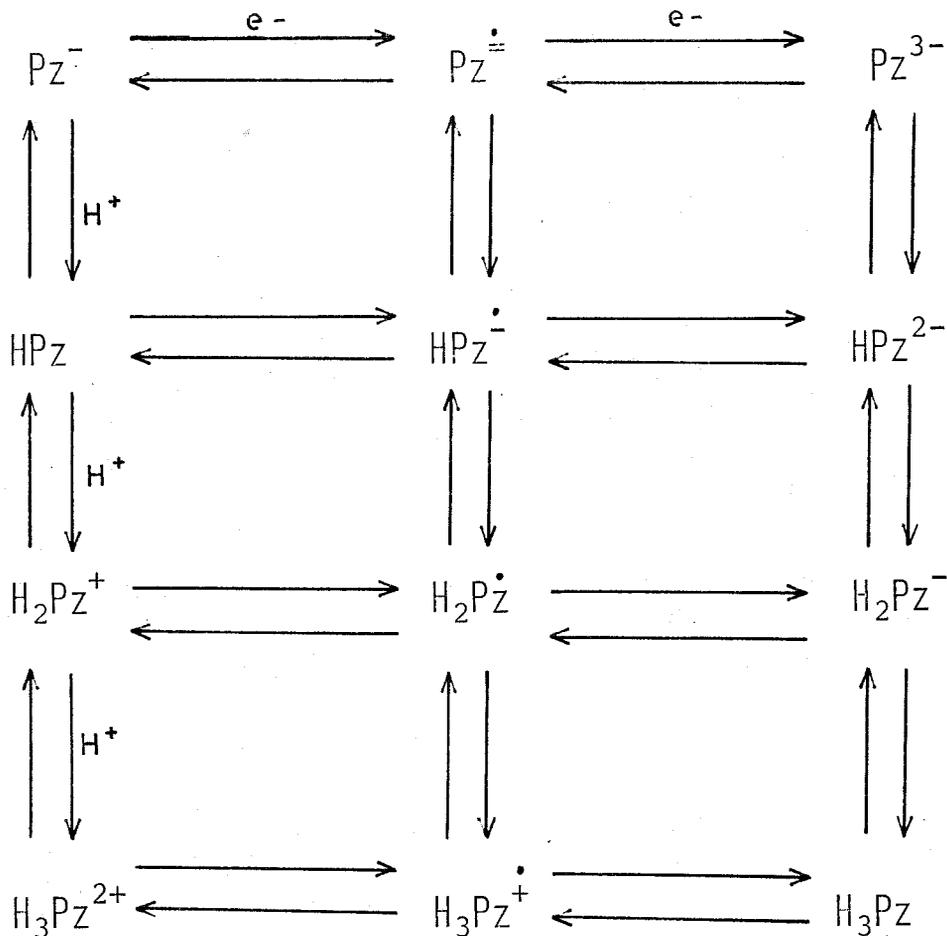


Figura 4.10

Como se señaló en el Cap. 2, en estos esquemas, todos los cambios químicos se dan en dirección vertical y todas las transferencias electrónicas, en la horizontal. Además, los intercambios electrónicos ocurren entre especies de estructuras similares mientras que los intercambios de protones ocurren solamente entre especies del mismo estado de oxidación.

En la figura 4.11 se presenta nuevamente el esquema cuadrado de reducción de HPz, detallando esta vez, las fórmulas estructurales de cada especie. A cada estructura se le asigna un número que aparece en el centro del anillo. De acuerdo a esta figura, existen nueve mecanismos posibles en la reducción de HPz. Los resultados experimentales permiten limitar estas posibilidades.

El análisis de la figura 4.11 y su relación con los datos reunidos, tanto en este trabajo como en otros citados en la literatura^{34, 35}, permiten proponer como mecanismos posibles, los que se presentan en la tabla 4.4.

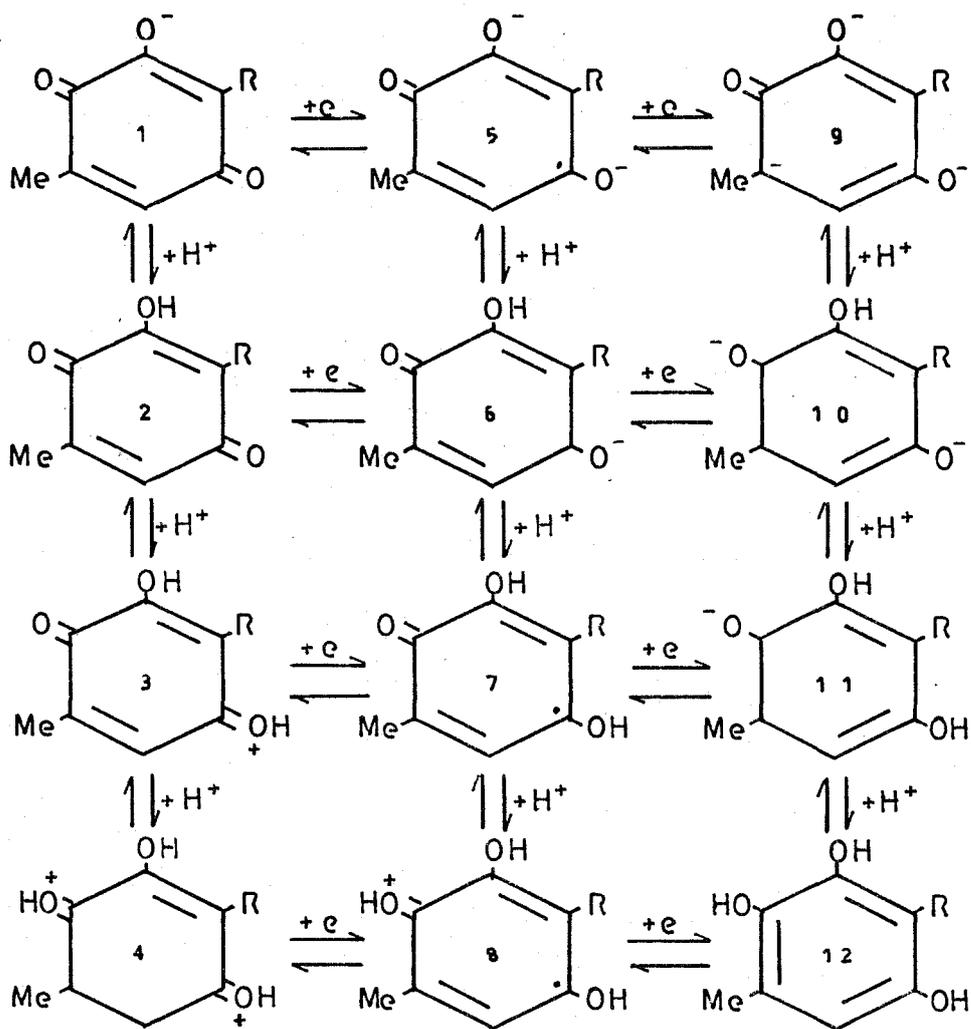


FIGURA 4.11

T A B L A 4.4

MECANISMOS POSIBLES EN LA REDUCCION DE HPZ A H₃PZ

M E D I O

I: Acido

II: Básico

FORMA INICIAL
DEL COMPUESTO

HPz

Pz⁻

MECANISMOS

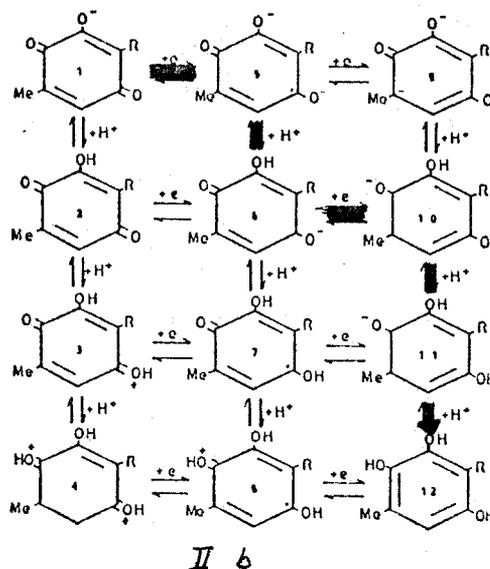
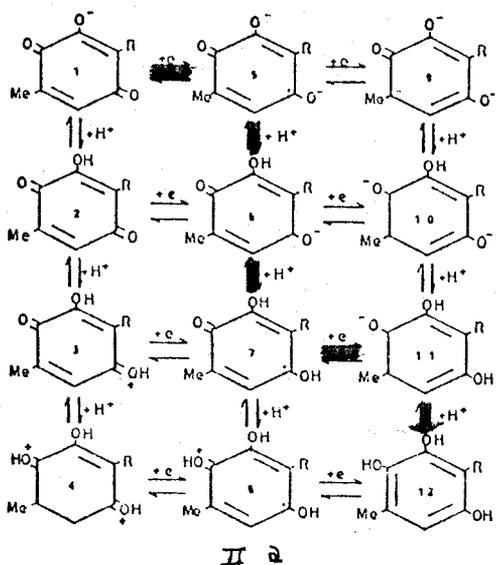
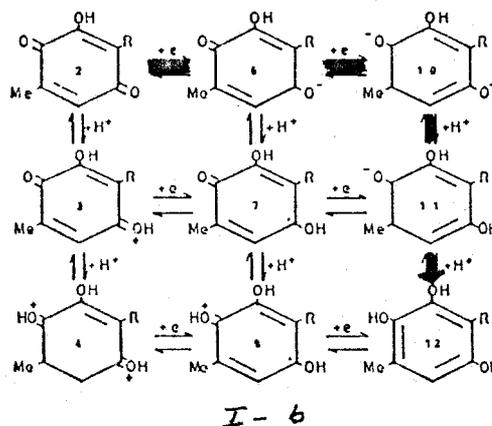
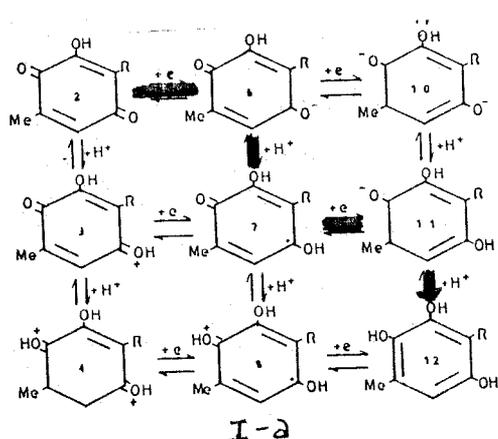
a) ECEC

b) ECCEC

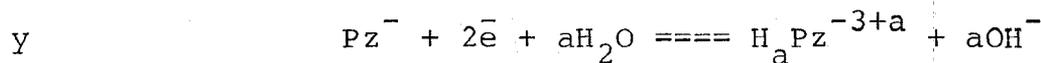
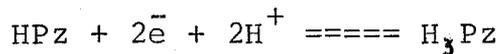
a) EECC

b) ECECC

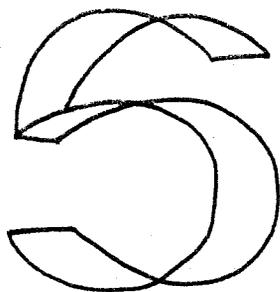
Fig. 4.12



Como se señaló en la sección 2.1.5.2, la determinación de todos los valores de las constantes de equilibrio y velocidad, así como de los potenciales de reducción relativos al esquema de la fig. 4.11, permitiría establecer con mayor confiabilidad el mecanismo reaccional de los procesos:



y definir, además, cuál es la etapa determinante de la velocidad de la reducción electroquímica de Perezona



CONCLUSIONES

"Denominamos conocimiento a la pequeña porción de ignorancia que ordenamos y clasificamos."

A. BIERCE

[El análisis de los datos experimentales obtenidos al desarrollar el presente trabajo, conduce a las siguientes conclusiones:

*El dominio electroquímico del sistema: MEDIO, KCl 0.1 M., E.G. M., para un pH entre 5.5 y 13.0, va desde -1.500 hasta +0.500 V.

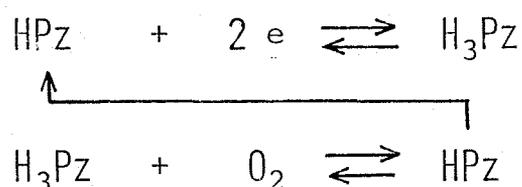
**El valor de la constante de disociación del par HPz/Pz^- en el MEDIO es de $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^{-1}$.

***La perezona se reduce químicamente con ditionito de sodio, dando un producto incoloro poco estable. Para este proceso se propone la reacción:



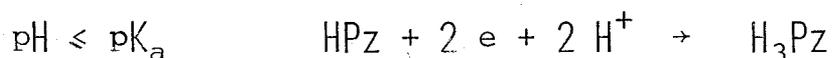
la cual involucra el intercambio de dos electrones por mol de HPz.

****En la mezcla metanol-agua al 50 % en peso, es difícil obtener Perezona reducida ya que este compuesto se oxida muy fácilmente. En efecto, durante la reducción electroquímica de la Perezona en medio básico, sobre cátodo de mercurio tiene lugar la regeneración del compuesto por el oxígeno atmosférico:



Esta regeneración también se observó cuando HPz se trató con ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), pero se evita añadiendo a la disolución un exceso del reactivo. La identidad del producto de reducción de la perezona, se deduce de la espectroscopía R.M.N. practicada al compuesto inmediatamente después de reducirlo con ditionito.

****Las reacciones de reducción de HPz en el electrodo de gotas de mercurio dependen del pH y son las siguientes:



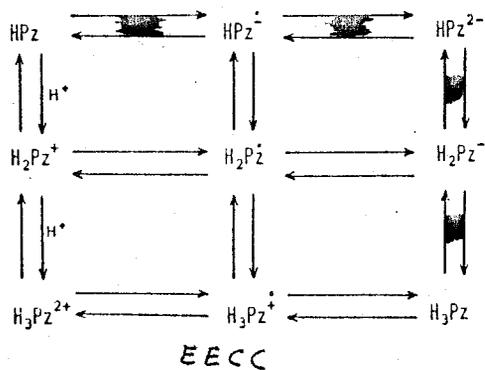
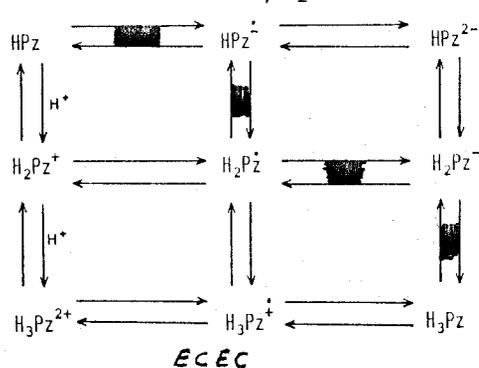
Ambas reacciones involucran el intercambio rápido de 2 electrones.

***La cinética de la transferencia de e^- , en la reducción electroquímica de la Perezona es similar a la de otras quinonas.

***La reducción electroquímica reversible de Perezona, lleva acoplada una reacción química de protonación que limita la cinética de la reacción y la hace aparecer como lenta.

Los mecanismos reaccionales que se proponen son:

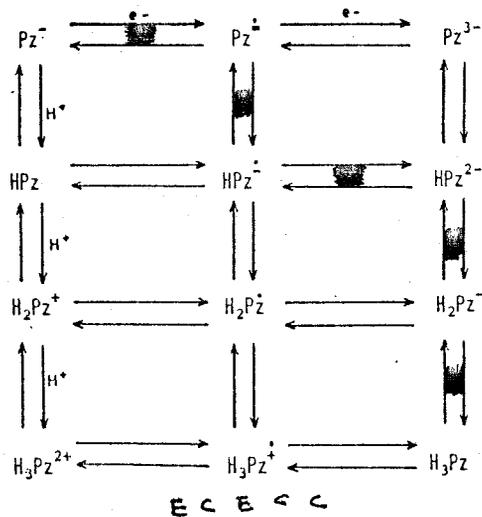
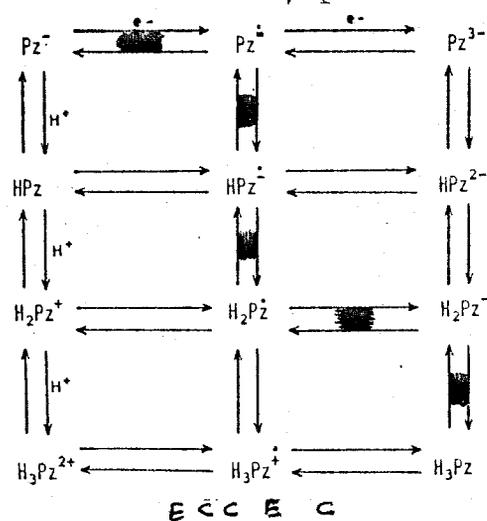
- En MEDIO ácido, $\text{pH} \leq 6.7$



y la reacción global se reduce a



- En MEDIO básico, $\text{pH} > 6.7$



y la reacción global es:



A medida que el MEDIO va siendo más básico, la concentración de protones en la solución va disminuyendo, de manera que resultará cada vez más difícil producir las especies protonadas. Esto es probablemente lo que limita la reacción en MEDIO básico.

Los datos que sustentan estas conclusiones, pueden y deben apoyarse con otros experimentos, algunos de los cuales se esbozan a continuación:

+ Electrólisis preparativa de Perezona en un sistema completamente libre de Oxígeno. Este experimento deberá realizarse tanto en el MEDIO ácido como en el básico. También sería interesante ensayar la electrólisis preparativa en medio básico acuoso, pues no obstante que se sabe que HPz es soluble en este medio, se ha preferido estudiarla en alcoholes puros y mezclas de éstos con agua.

La producción y estabilización de Perezona reducida permitirá:

a/ Confirmar el número de electrones involucrados por mol de sustancia reducida.

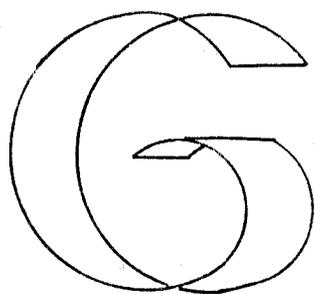
b/ Obtener una cantidad suficiente para determinar la estructura correcta mediante técnicas espectroscópicas.

c/ Determinar la validez de las ecuaciones 4.3.3. y 4.3.4., por variación de la relación Ox/Red en ambos MEDIOS, ácido y básico amortiguados.

++ La determinación polarográfica de los potenciales de media onda en función del pH del MEDIO, modificando algunas de las condiciones experimentales ensayadas, permitiría obtener datos estadísticamente significativos. Entre los factores que podrían modificarse están, el intervalo de pH de los MEDIOS amortiguados y la identidad del electrolito soporte.

+++ Se ha propuesto que el protón del oxhidrilo en la Perezona es el factor que influye en la cinética global de su reducción. La preparación de la hidroxiquinona, permitiría estudiar la influencia del sustituyente, en el comportamiento electroquímico de la quinona y confirmar ó rechazar la hipótesis propuesta.

Todos estos experimentos pueden ser temas de investigaciones posteriores.



A N E X O S

"Casi todo lo que realices
será insignificante,
pero es muy importante
que lo hagas"

MOHANDAS KARAMCHAND GANDHI

6.1 MATERIALES DE TRABAJO

6.1.1 INSTRUMENTOS UTILIZADOS

Los polarogramas se obtuvieron de un POLARITER tipo p04 g, de Radiometer Copenhagen, equipado con electrodo de referencia de calomel saturado, y electrodo de gotas de mercurio como indicador. El potencial del E.G.M. varía de +0.5 a - 3.00 V/ECS y permite medir corrientes de difusión, i_d , que van de 5 a 100 μA^{31} .

Las medidas de pH se efectuaron en un potenciómetro COLEMAN-39 equipado con electrodos de Calomel y Vidrio, y calibrado con disoluciones amortiguadoras apropiadas.

Las sustancias se pesaron en balanzas METLER de 160.0000 g y OHAUS de 200.000 g de capacidad.

La humedad de las sustancias se determinó en un aparato --
Karl Fisher automático METROHM HERISAU modelo E-547.

6.1.2 Material de laboratorio

Además del material usual de laboratorio, se utilizó lo si -
guiente:

- Celda de polarografía de 40 ml de capacidad
- Botellas lavadoras con cilindro de vidrio sinterizado
- Distribuidor de 5 plazas para el nitrógeno

6.1.3 Reactivos químico

- Perezona recristalizada de hexano - Metanol absoluto Baker
- Mercurio grado polarográfico Merck - Hidróxido de sodio Baker
- Cloruro de potasio Baker - Hidróxido de potasio Merck
- Acido acético Baker - Acetato sódico Merck
- Cloruro de sodio Baker - Fosfato diácido de potasio Baker
- Hidrosulfito de sodio Baker - Bórax Merck
- Cloruro férrico Merck - Dimetilglioxima Merck
- Hidróxido de amonio Baker - Ferricianuro de potasio Sigma
- Biftalato de potasio Merck - Fenolftaleína Sigma
- Alambre de platino - Pirogalol Baker
- Carmín de índigo - Nitrógeno Aga

6.1.4 Soluciones de trabajo

MUESTRAS: Perezona $2.5 \cdot 10^{-3}$ M en metanol

Perezona $5.0 \cdot 10^{-4}$ M en los MEDIOS regulados

ELECTROLITO SOPORTE: Cloruro de potasio 1 M acuoso

DISOLUCIONES PATRON DE pH: Acetato pH = 5.49 (HOAc 0.05 m,

NaOAc 0.05 m

y NaCl 0.05 m)

Fosfato pH = 7.88 (KH_2PO_4 0.02 m,
 Na_2HPO_4 0.02 y
NaCl 0.02 m)

MEDIOS REGULADOS: En mezclas agua-metanol al 50 % en peso

- Acido acético, acetato de sodio anhidro ó hidróxido de sodio en proporciones tales que se obtienen soluciones con un intervalo de pH de 4.15 a 6.35.
- Fosfato diácido de potasio anhidro e hidróxido de potasio en proporciones que permiten obtener soluciones de pH desde 6.65 hasta 8.4
- Bórax (Metaborato de sodio decahidratado) y ácido clorhídrico en la justa proporción para lograr soluciones con valores de 9.45 pH 10.55.
- Hidróxido de sodio en concentración tal que se obtengan valores de pH de 11.4 a 13.0.

SOLUCIONES LAVADORAS DE NITROGENO

- Pirogalol al 15% en KOH al 50% en peso
- Ditionito de sodio al 15% en NaOH al 10% recientemente preparado.
- Carmín de índigo al 0.1% aq. recién preparado.

REACTIVOS PARA EL ENSAYO DE PUREZA DEL DITIONITO (HIDROSULFITO)

- Cloruro férrico 0.02 M
- Dimetilglioxima al 1% en etanol
- Ferricianuro de potasio 0.1 N

REACTIVO PARA LA TITULACION DE PEREZONA

Ditionito de sodio 0.5 M, recientemente valorado.

6.2 CONDICIONES DE OPERACION

Para el trazo de las curvas $i = f(E)$, se prepararon las disoluciones de la siguiente manera:

- 5 ml. de HPz en metanol con $C=2.5 \cdot 10^{-3} M$ *
- 5 ml. de KCl acuoso 0.5 M
- aforo a 25 ml. con el MEDIO amortiguador correspondiente.

*Para el trabajo con MEDIOS reguladores básicos, se usó NaPz en metanol a la misma concentración de $2.5 \cdot 10^{-3} M$

En la celda polarográfica se añadieron aproximadamente 17 ml. de la solución y se sometieron a burbujeo intenso de nitrógeno durante por lo menos 40 min. En particular para las disoluciones básicas fué necesario el burbujeo por más de cuarenta minutos.

Para eliminar las impurezas del Nitrógeno se usó un tren de tres botellas lavadoras que contenían respectivamente: solución básica de pirogalol, solución básica de ditionito con indicador carmín de índigo y mezcla agua-metanol al 50% en peso.

La determinación del pH en los MEDIOS regulados, se realizó inmediatamente antes y después de obtener la curva $i = f(E)$.

Las condiciones de obtención de los polarogramas fueron

tiempo de goteo	3 segundos/gota
intervalo de potencial	+ 500 a - 600 mV **
velocidad del papel de registro	8 cm/min.
velocidad de barrido de potencial	0.4 V/min
sensibilidad de corriente	10, 15 y 20 A
amortiguación	alta

**Para el trazo de las curvas $i = f(E)$ de los blancos, el potencial aplicado se aumentó hasta llegar a la barrera de reducción, de KCl, con el fin de verificar la ausencia de impurezas electroactivas en el MEDIO.

El tambor de lectura de potencial en el polarógrafo utilizado, no permite una precisión mayor de ± 10 mV en las lecturas de potencial, en consecuencia se conectó un potenciómetro TEKTRONIX con sensibilidad de lectura de ± 1 mV para efectuar las determinaciones de las diferencias de potencial entre los electrodos E.G.M. y E.C.S. Después de efectuar la calibración del tambor de lectura del polarógrafo, se encontró la siguiente relación entre el potencial leído en el potenciómetro, E_p y el potencial leído en el tambor, E_1 :

$$E_p = 0.9612 E_1 + 0.0036$$

No fue posible adaptar a las celdas un baño termostático. La temperatura de la zona de trabajo se registró durante las semanas de los experimentos determinándose un valor promedio de 27 ± 2 °C.



BIBLIOGRAFIA

"El verdadero objeto de los libros es obligar a la mente a pensar por si misma."

C.MORLEY

1.- Río de la Loza, L.

Disertación presentada a la Academia de Medicina
México, Octubre 30, (1852)

2.- Walls, F., Padilla, J., Joseph-Nathan, P.,

Salmón, M. y Romo, J.

Estructura de la Perezona

Bol. Inst de Quím. UNAM.17, 3, (1965) .

3.- Baizer, M. M.

Organic Electrochemistry

Marcel Dekker Inc. N.Y. (1973)

4.- Popovych, o., Tompkins, R.P.T.

Wiley Interscience (1981)

Non Aqueous Solution Chemistry

- 5.- Costa J.M.
Fundamentos de Electrónica
Cinética Electroquímica y sus aplicaciones.
Ed. Alhambra.
- 6.- Mendoza, V., García, E., Alvarez, M. T. y Joseph-Nathan, P.
Estudio químico de la parte aérea de la *Perezia Tyrsoidea* y
de la raíz de *Perezia Michoacana*.
Resumen 234. Rev. Soc. Quím. Méx. 22, 4, (1978).
- 7.- Barrios, H., Salazar, I., Enríquez, R., Díaz, E. y Walls, F.
Aislamiento y determinación de la estructura de un nuevo --
compuesto resultante de la irradiación de la pirazolina de
la o-metilperezona.
Resumen 236. Rev. Soc. Quím. Méx. 22, 4, (1978).
- 8.- Barrera, E., Barrios, H. y Walls, F.
Fotoadición intramolecular de la o-metilmetoxiperezona.
Rev. Soc. Quím. Méx. 24, 4, (1980).
- 9.- Mendoza, G. V.
Estudio mecanístico de la transposición
Perezona - Pipitzoles.
Tesis Doctoral, CINVESTAV, IPN. (1976).
- 10.- Enriquez, R., Ortega, J. y Lozoya, X.
Componentes activos en raíces de *Perezia*.
J. Ethnopharmacology 2, p. 389, (1980).
- 11.- Zugazagoitia, D. y Quéré, A.
Dererminación de constantes de equilibrio
relativas a la Perezona.
Resumen 152. Rev. Soc. Quím. Méx. 22, 4, (1978).

- 12.- Quéré, A. y Lara, E.
Constante de disociación
de Perezona en metanol.
Trabajo no publicado. (1980)
- 13.- Vargas, A., Lara, E. y Quéré, A.
Constante de disociación de Perezona en etanol.
Resumen 95. Rev. Soc. Quím. Méx. 24, 5, (1980).
- 14.- Montoya, F.
Reducción polarográfica de Perezona e Hidroxiperezona.
Resumen D-18. VI Reunión L.A. Electroquímica. Mor. Méx.
(1983)
- 15.- Concha, C. y Lara, E.
Estudio Potenciométrico de la influencia de la
fuerza iónica en la constante de disociación
de Perezona en mezclas de agua - etanol.
Tesis de Licenciatura, Univ. de Puebla. (1984)
- 16.- Reyes, E. O. y Dosal, M. A.
Estudio espectrofotométrico de la Perezona
y sus reacciones con estaño.
Tesis de Licenciatura, UNAM. (1978)
- 17.- Quéré, A., De Gyves, J. y Enríquez, R.
Relación metal-ligando en complejos de Perezona y algunos
metales de transición por espectrofotometría de absorción.
Resumen 188. Rev. Soc. Quím. Méx. 22, 4, (1978).
- 18.- Romero, A. y De Gyves, J.
Extracción de cationes metálicos con Perezona.
Tesis de Maestría. DEPg. UNAM. (1983).

- 19.- Akerlöf, G.
Dielectric constants of some organic
solvent-water at various temperatures.
J. Am. Chem. Soc. 54, 4125, (1932).
- 20.- Paabo, M., Robinson, R. A. y Bates, R. G.
Dissociation of 4-aminopyridinium ion in 50% weight per cent
methanol-water and related acidity functions from 10 to 40°C.
Analytical Chemistry. 38, 1573, (1966).
- 21.- Bates, R. G.
Determination of pH. Theory and Practice.
Ed. Wiley Interscience. (1973).
- 22.- Paabo, M., Robinson, R. y Bates, R.
Reference buffer solutions for pH
Measurements in 50% metanol.
J. Am. Chem. Soc. 87, 415, (1965).
- 23.- Smith, L. I., Kolthoff, I. M., Wawzonek, S. y Ruoff, P. M.
The chemistry of vitamin E. XXIX. Studies of the behavior of
compounds related to vitamin E at the dropping mercury
electrode.
J. Am. Chem. Soc. 63, 1018, (1941).
- 24.- Kolthoff, I. M. y Orlemann, T.
The use of the DME as an indicator electrode in poorly poised
systems.
J. Am. Chem. Soc. 63, 664, (1941).
- 25.- Bates, R. G.
Practical measurements of pH
in amphiprotic and mixed solvents.
J. Pure Appl. Chem 18, 421, (1969)

- 26.- Heyrovský, J. y Zuman, P.
Practical Polarography.
Ed. Academic Press. (1968).
- 27.- Charlot, G.
Les méthodes de la Chimie Analytique
Analyse quantitative minérale.
Ed. Masson et Cie. (1966).
- 28.- Vogel, A.I.
Practical Organic Chemistry.
Ed. Longman 3^a Edición (1956)
- 29.- Ruíz, M. A. y Quéré, A.
Estudio de las propiedades electroquímicas del sistema
quinona-hidroquinona por el método de voltamperometría
Tesis de Licenciatura. UNAM. (1982).
- 30.- González, J.L.
Determinación de Cadmio en H_2O/H_3PO_4 5.5 M
Por métodos polarográficos
Tesis Licenciatura UNAM (1983)
- 31.- Manual de Operación para el Polarógrafo
Polariter Tipo PO4 g de
Radiometer Copenhagen (1972)
- 32.- IUPAC Chem.Data Ser. No. 23
Ionisation constants of Organic Acids in aqueous solutions
Ed. Pergamon Press
- 33.- Paabo, M., Robinson, R.A. y Bates, R.G.
Dissociation of 4-aminopyridinium ion in 50% weight per cent
Methanol-Water and related acidity functions from 10 to 40°C.
Analytical Chemistry 38, 1573, (1966).