

DISEÑO Y CONSTRUCCION DE UN DISPOSITIVO PARA ESTUDIAR  
LOS SISTEMAS DE INTERFASES DE DOS SOLUCIONES  
ELECTROLITICAS INMISCIBLES (IDSEI).

TESIS QUE PRESENTA

MIGUEL VELAZQUEZ MANZANARES

PARA OBTENER EL GRADO DE

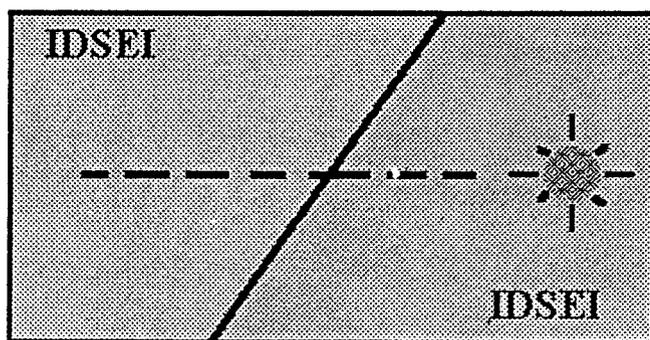
MAESTRO EN QUIMICA

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA  
IZTAPALAPA  
DCBI.

MEXICO, D.F., JULIO DE 1995.

---

DISEÑO Y CONSTRUCCION DE UN DISPOSITIVO  
PARA ESTUDIAR LOS SISTEMAS DE INTERFASES  
DE DOS SOLUCIONES ELECTROLITICAS  
INMISCIBLES (IDSEI).  
TESIS QUE PRESENTA:  
MIGUEL VELAZQUEZ MANZANARES  
PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN QUIMICA JULIO 1995.



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA. División de Ciencias Básicas e Ingeniería.

El presente trabajo de Tesis se llevó a cabo bajo la asesoría del Dr. Ignacio González Martínez del Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

El trabajo experimental se realizó dentro de los laboratorios de Electroquímica del Departamento de Química, U.A.M.I. Parte de los experimentos también se llevaron a cabo en el laboratorio de Bioquímica y Biofísica del Depto. de Ciencias de la Salud, de la misma Unidad Iztapalapa.

## AGRADECIMIENTOS

Quiero hacer patente mi agradecimiento al Depto. de Ciencias de la Salud por la ayuda brindada, en especial con la M. en C. Mina Konigsberg F. Estoy agradecido también con un gran número de amigos, que siempre me apoyaron en todo momento, entre los que se encuentran: Raúl Alva G., Jorge Mendoza P., Fausto Yañez S., Juan A. Lugo-Ríos., Marcela Arteaga S., Maribel Perdomo E., Ivonne Arredondo M. y Gabriela Zafra J.

Al jurado, por la paciencia que tuvieron para realizar las correcciones, las sugerencias y la discusión a la que siempre estuvieron abiertos;

Dra. Elsa Miriam Arce Estrada

Dr. Alberto Rojas Hernández

Dr. Ignacio González Martínez

Ing. Alvaro García Torres.

Mi más sincero agradecimiento con el Dr. Ignacio González Martínez, por esa energía envidiable, por su gran actividad y por su encomiable estímulo en esta etapa de mi formación.

Por el gran apoyo que siempre manifestaron mis compañeros y profesores del laboratorio de Electroquímica. Adrián, Carlos, Enrique, Gabriel, Gilberto (*tiger one*), Hugo, Isabel, Israel (*tiger two*), Jaime, Jesús, Julio, Leo, Manuel, Margarita, Luz María, René, Tere, Teresita, Tomás (PB), Toño y Ulises.

Al técnico Manuel Villarreal Reyes por la fabricación de las celdas de vidrio, así como a los técnicos del taller de electrónica por el apoyo en la construcción del circuito.

Al Ing. Alvaro García Torres y al Ing. Pedro Mendoza P. por la ayuda en la fabricación de los circuitos.

Al Consejo Nacional de Ciencia Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado en la realización de mis estudios.

A mi madre, que siempre con su ejemplo me estímulo a seguir adelante, así no se tenga nada y porque nunca me pidió las calificaciones, si no, quién sabe en dónde andaría.

A mis hermanos, que me enseñaron a pensar, tocar las cosas y demostrarlas evitando que las palabras se las lleve el viento.

Eu  
Adrián  
Carmen  
Angela +  
Oralia  
Horacio  
William

A mis sobrinas que siempre me soportaron

Ale  
Gaby  
Marce  
Jun

Al loco del Olaf

Con agradecimiento especial para el Señor Lamberto Chiu H., Juvencio Chiu C. y a todos los amigos de Tolo; David, Gerardo, Mario, Rogelio, Francisco, Edgar, Neftalí.

A ese pueblo chismoso que siempre he extrañado.

# INDICE

	<b>Pags.</b>
<b>I GENERALIDADES</b>	
I.1 INTRODUCCION.	2
I.2. INTERFASES ELECTROQUIMICAS.	3
I.3. PROCESOS INVOLUCRADOS EN LAS INTERFASES DE DOS SOLUCIONES ELECTROLITICAS INMISCIBLES.	5
I.4. COMPARACION DE LA TRANSFERENCIA DE CARGA ENTRE EL SISTEMA METAL/SOLUCION Y EL SISTEMA IDSEI.	8
I.5 NECESIDAD Y OBJETIVO DEL TRABAJO.	9
I.5.1. OBJETIVO.	10
I.5.2. OBJETIVOS PARTICULARES.	10
<b>II CELDA ELECTROLITICA Y CIRCUITO ELECTRONICO. CONSTRUCCION Y OPTIMIZACION.</b>	
II. 1 ANTECEDENTES	12
II. 1.1. CELDA ELECTROLITICA.	12
II. 1.2 CIRCUITO ELECTRONICO.	15
II. 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL.	19
II. 2. 1 CIRCUITO ELECTRONICO.	19
II. 2. 2. CELDA ELECTROQUIMICA.	21
II. 2. 2. OPTIMIZACION DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.	22

<b>III DESCRIPCION DEL DISPOSITIVO OPTIMO (LA CELDA) PARA EL ESTUDIO DE IDSEI</b>	
III. 1. DESCRIPCION DE LA CELDA.	31
III. 2. INSTALACION DE LOS ELECTRODOS EN LA CELDA.	33
<b>IV DISCUSION DEL AVANCE Y PERSPECTIVAS EN EL ESTUDIO DEL SISTEMA IDSEI.</b>	
IV.1. COMENTARIOS EXPERIMENTALES SOBRE EL DISPOSITIVO CONSTRUIDO.	37
IV. 2. COMENTARIOS DEL SISTEMA UTILIZADO PARA LA OPTIMIZACION DEL DISPOSITIVO.	39
IV. 3. PERPECTIVAS	
IV. 3.1. COMO UN SISTEMA DE EXTRACCION SELECTIVA.	41
<b>V. BIBLIOGRAFIA.</b>	44
<b>ANEXO.</b>	
REACTIVOS.	50
DESCRIPCION TEORICA DEL SISTEMA IDSEI.	51

CAPITULO I.

*GENERALIDADES*

# CAPITULO I.

## GENERALIDADES.

La incertidumbre y la desesperación siempre están presentes en cualquier momento, pero la espera, la tranquilidad y la paciencia son las mejores armas del ser humano.

MVM

### I.1. INTRODUCCION.

El conocimiento de los límites de la frontera de un sistema químico, es muy importante, ya que en ésta se gesta una serie de eventos que no se pueden ver a simple vista, pero que se pueden determinar en función de los efectos en las propiedades del sistema. A estos límites se les ha denominado como interfase, y para que esta última se dé es necesario tener fases que no se mezclen y que permanezcan heterogéneas. Las interfases posiblemente pueden resumirse en términos formales de los tres estados de la materia (sólido, líquido y gaseoso) con la siguiente combinación: gas/líquido, gas/sólido, líquido/líquido, líquido/sólido y sólido/sólido (Adamson, 1990). El límite entre dos fases homogéneas no es considerado como un simple plano geométrico, sino que presenta un determinado volumen, y sus propiedades pueden ser diferentes a las de sus fases homogéneas contiguas.

Es común observar que, en los límites de las interfases líquidas se presenta algo como si la interfase estuviera rodeada por una piel elástica con una tendencia a contraerse. En el movimiento de los límites en líquidos, actúan fuerzas como la gravedad, que ocasionan una tendencia a formar una esfera. La determinación de la tensión interfasial y del

comportamiento contráctil de una película de detergente es muy común, hoy día, en los laboratorios experimentales.

## I.2. INTERFASES ELECTROQUIMICAS.

Las reacciones electroquímicas generalmente se llevan a cabo entre un conductor electrónico y un conductor iónico; de aquí que los estudios en electroquímica se han centrado en los eventos de transferencia de carga en la interfase metal/solución (M/L), por esta razón este tipo de interfases ha sido ampliamente estudiada y mucho del lenguaje, que se ha desarrollado en este campo, proviene especialmente de los estudios experimentales de la interfase mercurio/electrolito acuoso (**Girault y Schiffrin, 1989**).

En contraste con los estudios de la interfase conductor electrónico/conductor iónico, la investigación de la polarización de la interfase de dos soluciones electrolíticas inmiscibles (conductor iónico/conductor iónico) ha sido comparativamente menor (**Vanýsek y Koryta, 1981**).

Los estudios de interfases líquido/líquido (L/L), son de gran importancia debido a que estas pueden tener diferentes aplicaciones en innumerables sistemas, tales como; extracción de metales y como modelos que ejemplifiquen a las membranas biológicas. Este tipo de interfases son características de los sistemas biológicos, así como de otros sistemas menos complejos, incluyendo, por ejemplo: coloides, geles y membranas artificiales.

Los primeros estudios directos en electroquímica de interfases de dos soluciones electrolíticas inmiscibles (IDSEI) se debieron a Nernst y Riesenfeld en (1902). Usaron electrolitos inorgánicos coloreados ( $KI_3$ ,  $K_2CrO_4$ ,  $Fe(SCN)_3$ , etc.) en un equilibrio de partición entre agua y fenol, observaron la transferencia de iones al paso de corriente a través del sistema agua/fenol/agua (**Girault y Schiffrin, 1989**).

El origen de los potenciales interfaciales fue por algunos años materia de constantes controversias. A principio del presente siglo, se iniciaron una serie de experimentos con medios orgánicos polares, situados en tubos con un sistema de tres fases - acuosa/orgánica/acuosa- algunos otros experimentos fueron llevados a cabo por fisiólogos, en espera de entender los fenómenos que ocurren en sistemas más complejos como en las

membranas biológicas. Las diferencias de potencial observadas son causadas por la distribución no homogénea de los cationes y aniones a través de la interfase (**Davies y Rideal, 1963**). Cremer puntualizó que la diferencia en la movilidad entre los cationes y aniones es el origen de la fuerza electromotriz de la celda. En la terminología moderna, éste es equivalente a decir que los potenciales medidos fueron potenciales de difusión o migración.

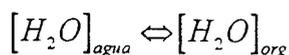
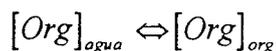
Por otra lado, los estudios de equilibrios en dos fases inmiscibles en contacto es considerado de gran importancia en la ciencia de separación (v.g., separación basada en la extracción). En el caso en que no exista un transporte de carga eléctrica, la diferencia de potencial involucrado, a través del límite entre los dos solventes, puede ser justificadamente ignorada. Desafortunadamente, esta práctica se ha extendido hasta la separación de sales, donde el efecto del potencial es importante. y el balance de cargas debe ser considerado (**Vanýsek, 1990**).

La transferencia de carga a través de estas interfases ha sido estudiado ampliamente durante la década pasada debido a su ubicación en los procesos físicos, biológicos y de química fundamental. Los procesos que ocurren en ambientes no homogéneos han sido reconocidos de una gran importancia práctica, especialmente los procesos que ocurren en las membranas biológicas. Las interfases líquido/líquido se propusieron como un modelo simple de aproximación a la química mimética de las membranas, como las reacciones de transferencia de electrones que se dan en los organismos vivos entre centros redox situados en un medio de diferente polaridad. (**Girault y Schiffrin, 1988**).

### I.3. PROCESOS INVOLUCRADOS EN SISTEMAS DE DOS SOLUCIONES ELECTROLITICAS INMISCIBLES.

Cuando dos fases inmiscibles se ponen en contacto y la transferencia de especies químicas ocurre de una fase a otra, el transporte difusional en la proximidad de la interfase puede ser descrito asumiendo la presencia en uno u otro lado de la interfase de dos películas estáticas (la película difusional). Esta película es muy fina, comparada con el seno de las fases, su espesor esta entre  $10^{-3}$  y  $10^{-4}$  cm. Las propiedades fisicoquímicas tales como la densidad, viscosidad, constante dieléctrica y distribución de carga de los líquidos dentro de estas películas, son las mismas que las del seno de la solución. Sin embargo, la situación cambia cuando la distancia a la interfase se aproxima a un orden de magnitud de dimensión molecular. Cualquier cambio que ocurra en las propiedades fisicoquímicas de la interfase, difiere de las que se den en el seno de la solución. La diferencia estará dada por la presencia de capas de moléculas extractantes ionizables o polares (Rydberg y cols., 1992).

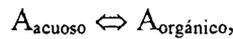
El cambio de los potenciales eléctricos internos ( $\phi$ ) o de Galvani de las fases cambia cuando se ponen en contacto dos soluciones inmiscibles. Dicho cambio se debe a que se lleva a cabo cierta partición del agua en el solvente orgánico y de manera inversa hasta alcanzar un equilibrio. El equilibrio que se alcance dependerá del potencial químico de los solventes. El equilibrio de reparto estaría dado de la siguiente manera



donde  $[Org]_{agua}$  y  $[Org]_{org}$  se refieren a las concentraciones del solvente orgánico en agua y en la fase orgánica,  $[H_2O]_{agua}$  y  $[H_2O]_{org}$  son las concentraciones de agua en la fase acuosa y orgánica, *org* se refiere a la fase orgánica. Entonces el equilibrio de partición se puede manejar,

$$K_D = \frac{[Org]_{org}}{[Org]_{agua}}, \quad (1)$$

donde,  $K_D$  es la constante de partición (Laitinen y Harris, 1975; Karger y cols., 1973). Sin embargo, en los sistemas de extracción con solventes interesa mucho el transferir especies químicas disueltas, por lo común, en la fase acuosa. Si consideramos el equilibrio de reparto de una especie neutra "A" distribuida en ambas fases, tenemos;



por lo que

$$K_{D,A} = \frac{[A]_{org}}{[A]_{acu}}, \quad (2)$$

donde,  $[A]_{acu}$  y  $[A]_{org}$  son las concentraciones en las fases acuosa y orgánica respectivamente, *acu* se refiere a la fase acuosa y *org* a la fase orgánica, esta ecuación se deduce de la siguiente condición de equilibrio termodinámico,

$$\mu_A^{acu} = \mu_A^{org}, \quad (3)$$

donde,  $\mu_A^{acu}$  es el potencial químico de la especie A en las fases acuosa y  $\mu_A^{org}$  orgánica. Si se desarrolla la ecuación 3, se tiene que

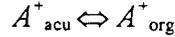
$$\mu_A^{o,acu} + RT \ln a_A^{acu} = \mu_A^{o,org} + RT \ln a_A^{org}, \quad (4)$$

$$\text{y } \Delta G_A^{o,acu \rightarrow org} = -RT \ln \frac{a_A^{org}}{a_A^{acu}}, \quad (5)$$

donde,  $a_A^{acu}$  y  $a_A^{org}$  son las actividades de la especie A en ambas fases. La ecuación 5, permite entender que el incremento en la energía libre de Gibbs estándar ( $\Delta G^o$ ) es la energía

necesaria para transferir la especie A de la fase acuosa a la fase orgánica, considerándose a esta energía como la energía de transferencia para la especie involucrada.

Por su parte, cuando se manejan especies con carga, la expresión de equilibrio se considera en función de los potenciales electroquímicos, por ejemplo; para una especie  $A^+$ , la relación de equilibrio sería;



$$\bar{\mu}_{A^+}^{acu} = \bar{\mu}_{A^+}^{org} \quad (6)$$

Desarrollando la ec. 6 en sus partes química y eléctrica, tenemos;

$$\mu_{A^+}^{o,acu} + RT \ln \alpha_{A^+}^{acu} + Z_{A^+} F \phi^{acu} = \mu_{A^+}^{o,org} + RT \ln \alpha_{A^+}^{org} + Z_{A^+} F \phi^{org} \quad (7)$$

Arreglando y expresando,  $\mu_{org}^o - \mu_{acu}^o = \Delta G^o = -Z_{A^+} F \Delta \phi^o$  tenemos;

$$\phi^{org} - \phi^{acu} = \phi^{o,org} - \phi^{o,acu} + \frac{RT}{Z_{A^+} F} \ln \frac{\alpha_{A^+}^{org}}{\alpha_{A^+}^{acu}} \quad (8)$$

Resumiéndose en

$$\Delta_{acu}^{org} \phi = \Delta_{acu}^{org} \phi^o + \frac{RT}{Z_{A^+} F} \ln \frac{\alpha_{A^+}^{org}}{\alpha_{A^+}^{acu}} \quad (9)$$

La ecuación (9), es la ecuación de Nernst, es muy importante para entender el proceso de partición de una especie cargada. Indica que si, se modifica la concentración de la especie  $A^+$  en una de las fases, se modificarán los potenciales eléctricos internos de las mismas. Pero, por otra parte, si se modifican los potenciales eléctricos internos de las fases, mediante la imposición del potencial, se manipulará el equilibrio de reparto de la especie  $A^+$ . Esta última, aseveración es la manera en la cual se describe el fenómeno de transferencia de

especies cargadas en un sistema electroquímico de dos soluciones electrolíticas inmiscibles. Por su parte, es importante considerar que existe un equilibrio de electroneutralidad en las dos fases y el proceso no es único por que se deben de considerar las contribuciones del campo eléctrico impuesto, ver anexo para más detalles.

#### I.4. COMPARACION DE LA TRANSFERENCIA DE CARGA ENTRE EL SISTEMA METAL/SOLUCION Y EL SISTEMA IDSEI.

Como fundamento esencial de los sistemas líquido/líquido, es importante recalcar la diferencia que hay entre la interfase metal/solución (M/S) y la interfase líquido/líquido (L/L). En la figura 1, se muestra los sistemas M/S y L/L, y se compara el flujo de corriente en un electrodo y en un sistema de IDSEI. Si un potencial suficientemente negativo se aplica al sistema M/L (fig. 1a), el sistema tendrá energía suficiente para causar la reducción de algunas especies reducibles (aquí,  $\text{Fe}^{3+}$ ) en el solvente. Un electrón saldrá del electrodo y causará la reducción, la especie reducible se transforma en una especie reducida ( $\text{Fe}^{2+}$ ) en la superficie del electrodo. La aplicación de un potencial positivo podría revertir el proceso, causando la oxidación de la forma reducida. La magnitud de la corriente depende de la velocidad a la cual las especies reducibles se aproximan a la superficie del electrodo, la velocidad de la reacción de transferencia de carga y de la velocidad de difusión de las especies reducidas fuera del electrodo.

Por otra parte, si un potencial negativo es aplicado a la fase orgánica (fig. 1b) de la celda IDSEI y el sistema contiene un anión que puede ser transferido entre las dos fases (como el picrato), el anión tenderá a cruzar la interfase. Si el sistema no está en agitación y un electrolito soporte está presente para suprimir la migración del picrato, el flujo de carga total en el sistema se deberá a la difusión del anión a la interfase, el anión cruza la interfase y finalmente se dará una difusión del anión en la otra. Dos contraelectrodos cierran el circuito externo. La corriente total puede medirse por un amperímetro insertado en el circuito. La inversión de la polaridad el transporte de picrato será en dirección opuesta.

La principal diferencia entre el IDSEI y un electrodo redox es que en la interfase, la carga del ion permanece sin cambio y su difusión se da en una sola dirección en dos diferentes solventes (Vanýsek, 1990).

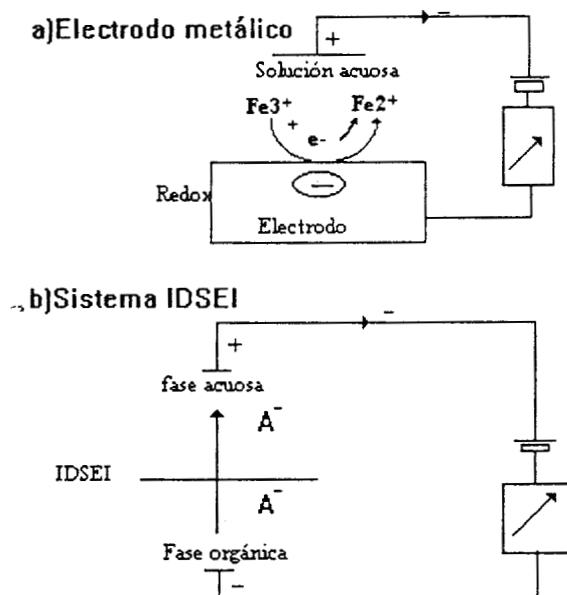


Figura 1. Esquema compartivo del electrodo metálico (a) y del sistema IDSEI (b).

## I.5. NECESIDAD Y OBJETIVO DEL TRABAJO.

La posibilidad de poder aplicar diferencias de potencial eléctrico a través de interfases de solventes inmiscibles que contienen sales conductoras, ha abierto alternativas para controlar la transferencia de iones a través de dichas interfases. La aplicación de este tipo de sistemas es muy variada e interesante; por ejemplo, la catálisis de transferencia de fases, la simulación de transporte de iones en membranas biológicas, el desarrollo de sensores específicos de membranas líquidas y la extracción electroasistida de metales de

transición. Debido a estas características, esta disciplina es de mucho interés a nivel fundamental y aplicado.

Las características particulares del tipo de transferencia de carga involucrada en estos sistemas, hace de esta disciplina un campo poco considerado por la ciencia electroquímica. Por esta razón, en México no ha sido desarrollado, y en el mundo existen pocos especialistas que se dedican a estudiar la transferencia de carga en interfaces inmiscibles.

#### I.5. 1. OBJETIVO.

En función de que en México todavía no se ha desarrollado la electroquímica de interfaces líquido/líquido, el objetivo de este trabajo es desarrollar la infraestructura necesaria para llevar a cabo estudios de electroquímica de interfaces líquido/líquido.

#### I.5. 2. OBJETIVOS PARTICULARES.

Diseñar y construir una celda electroquímica con un sistema de compartimientos para cuatro electrodos.

Construir un circuito electrónico que permita adaptarlo a un potencióstato de tres electrodos, y de esta manera tener una configuración de entradas para cuatro electrodos.

Probar el montaje experimental mediante la técnica de voltamperometría cíclica. Se busca la ventana de potencial del electrolito soporte y la transferencia del ion orgánico tetrametilamonio en la interfase dada por agua/nitrobenceno.

## CAPITULO II.

*CELDA ELECTROLITICA Y CIRCUITO ELECTRONICO.  
CONSTRUCCION Y OPTIMIZACION.*

## CAPITULO II.

### CELDA ELECTROLITICA Y CIRCUITO ELECTRONICO. CONSTRUCCION Y OPTIMIZACION.

El maíz está listo, las piedras también.

El nixtamal se preparó, la mezcla también.

La masa está en su punto, los ladrillos también.

Sólo faltan las tortillas, el edificio también.

MVM

#### II.1. ANTECEDENTES.

##### II.1.1 CELDA ELECTROLITICA.

La mayoría de los investigadores que están llevando a cabo estudios de IDSEI, han diseñado sus celdas por un sistema de prueba y error; es decir, construyen celdas y las prueban hasta encontrar la celda óptima que da los resultados esperados (Baruzzi, comunicación personal). En consideración a esto, una de las partes importantes en el desarrollo del sistema de IDSEI es la optimización y caracterización de la celda.

La celda debe de proporcionar las condiciones necesarias para experimentos de electroquímica de transferencia de carga y de masa a través de una interfase líquido/líquido (L/L). Como primer paso a seguir fue el de poner en contacto dos soluciones inmiscibles e imponer en éstas un campo eléctrico, de esta manera se induce un paso de corriente a través de la interfase (acuosa/orgánica) y este paso de corriente se le atribuye a las especies cargadas que cruzan la interfase (acuosa/orgánica). En este sistema las reacciones redox no se llevarán a cabo, en la interfase L/L.

Durante el desarrollo de este trabajo se buscó la manera de diseñar y construir una celda de vidrio. Dentro de los modelos en los cuales están basadas las celdas

fabricadas en este trabajo, se encuentran la reportada por **Kakutani y cols., 1983**, la cual presenta un área de contacto líquido/líquido mayor de  $4 \text{ cm}^2$  y cuenta con un sistema para albergar cuatro electrodos (fig. 2). Una de las características de esta celda es lograr un acercamiento de los capilares Luggin a la interfase mediante el uso de un microscopio óptico; es decir, acercan las puntas de los capilares hasta una distancia de 1 mm entre ambas puntas y se coloca la interfase formada por los dos solventes. Con lo anterior pueden efectuarse excelentes estudios cronopotenciométricos acerca de la cinética de transferencia de especies cargadas en la interfase agua/nitrobenceno. Estos mismos autores fabricaron una celda con características semejantes a la descrita anteriormente, pero con área de contacto de  $0.127 \text{ cm}^2$  y con entradas para un sistema de tres electrodos. Como algo particular adaptaron una camisa refrigerante para mantener la temperatura constante, sin embargo, es bueno mencionar que cada diseño tiene una funcionalidad distinta. Dicha celda se utilizó para la formación de un molibdofosfato en la interfase agua/nitrobenceno para aplicarlo a la determinación del ion ortofosfato (**Osakai y cols., 1991**).

El modelo presentado por **Vanýsek (1990)**, es un modelo que presenta en su diseño gran facilidad para manipularse. Sin embargo, las dimensiones no son proporcionadas (Fig. 3). Esta es una celda con cuatro compartimientos para cuatro electrodos y un ajustador de la interfase adaptado a la misma celda, con este último se puede ajustar la altura de la interfase y ponerla entre los dos capilares (son los electrodos de referencia).

**Homolka y cols. (1984)** propusieron un sistema similar y además proporcionan las dimensiones completas de la celda (no sólo del área de contacto, como en las que se ha encontrado en la mayoría de las publicaciones revisadas hasta el momento). Por otra parte, **Wiles y cols. (1990)** proporcionaron algunas evidencias del cómo diseñar y construir las celdas dependiendo de los experimentos que se deseen realizar. Ellos construyeron una infinidad de celdas con características particulares. En una celda muy especial se eliminan los capilares Luggin, con la idea de erradicar el bloqueo del campo eléctrico, ocasionado por los capilares; estas celdas se han utilizado para técnicas de impedancia.

Se han desarrollado diferentes celdas con cuatro compartimientos. Es necesario mencionar que han surgido celdas con una área de contacto muy pequeña llamadas micro-

IDSEI, es decir, que el área de contacto de éstas es del orden de micras cuadradas (Stewart y cols., 1991; Vanýsek, 1993; Beattie y cols., 1995).

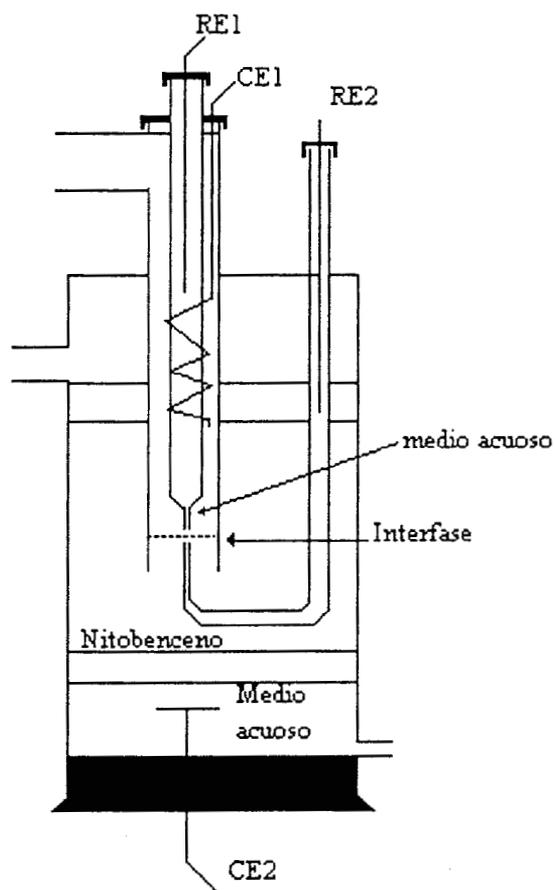


FIGURA 2. Modelo de celda para estudios de IDSEI utilizado por Kakutani. Area de contacto, agua/nitrobenceno,  $4\text{cm}^2$ .

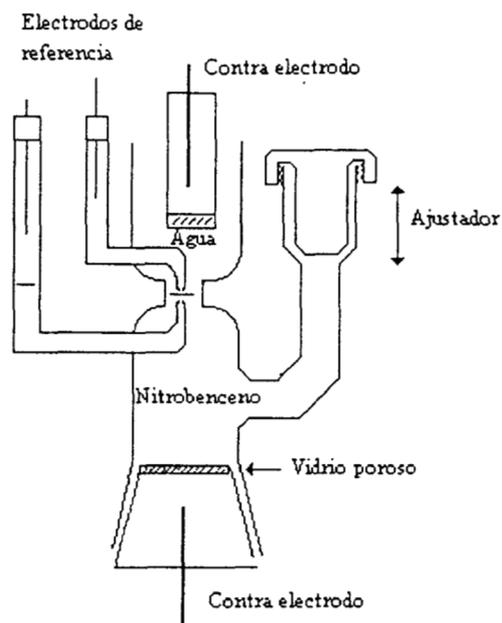


FIGURA 3. Modelo de celda para estudios de IDSEI utilizada por Vanýsek.

### II.1.2 CIRCUITO ELECTRONICO.

Por otro parte, cuando se trabaja con el sistema de tres electrodos siempre se impone un potencial entre el electrodo de trabajo y el auxiliar. Sin embargo, es necesario hacer uso de un tercer electrodo para poder monitorear el potencial del electrodo de trabajo, este tercer electrodo es un electrodo de referencia (figura, 4). Para el caso de un sistema de cuatro electrodos se considera que al imponer un potencial entre el contraelectrodo que se encuentra en la fase acuosa y el que se encuentra en la fase orgánica, se induce un cambio de potencial interno en cada una de las fases, por lo cual es necesario hacer uso de dos electrodos de referencia uno que entra en la fase acuosa y el otro que entra en la fase orgánica. Ambos electrodos están cercanos a la interfase (con la ayuda de capilares Luggin) para poder monitorear la diferencia de potencial que se da en este sistema liquido/liquido (fig. 5). De esta manera con este sistema se determina la diferencia dada por  $\Delta_{acu}^{org} \phi = \phi^{org} - \phi^{acu}$ . Donde,  $\phi$  es el potencial eléctrico de la fase orgánica y acuosa.

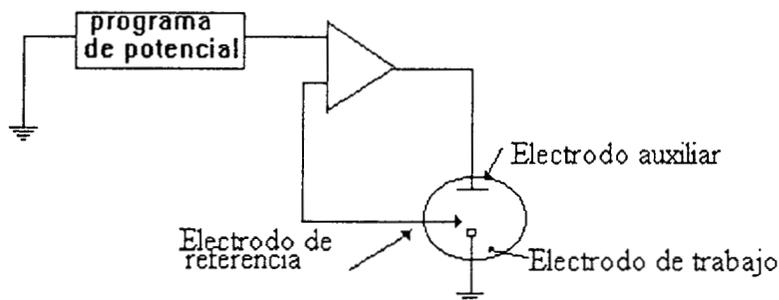


FIGURA 4. Configuración electrónica principal del potenciostato de tres electrodos.

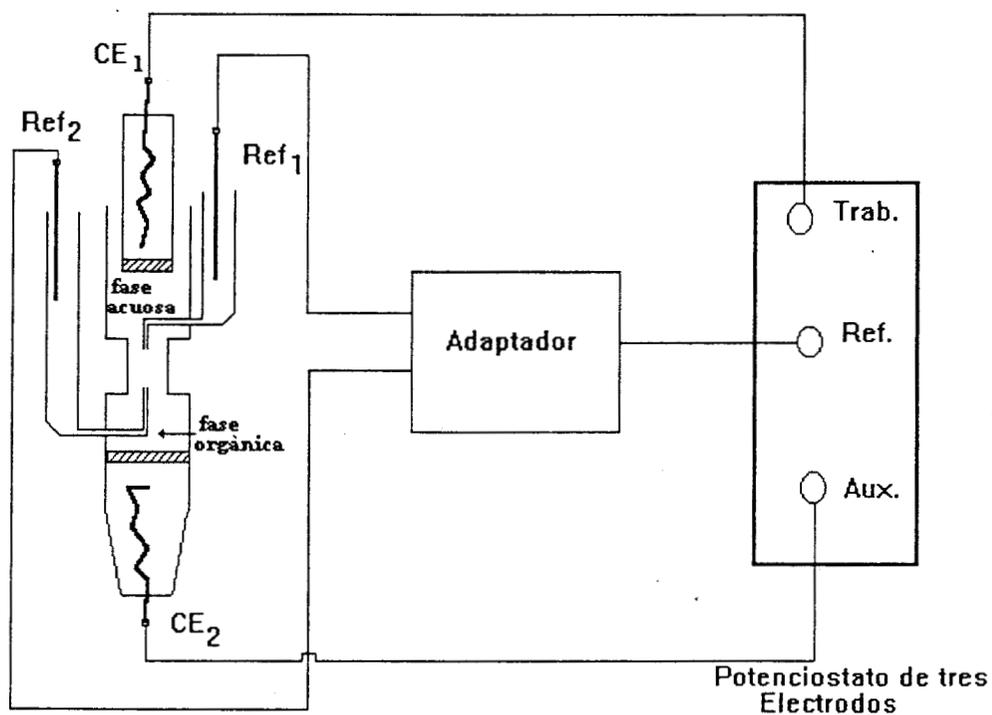


FIGURA 5. Montaje de los electrodos en una celda para estudios de IDSEI. Ref<sub>1</sub> y Ref<sub>2</sub> Son electrodos de referencia, CE<sub>1</sub> y CE<sub>2</sub> son los contraelectrodos. 1 y 2 se refieren a las fases acuosa y orgánica respectivamente.

Es importante recalcar que para imponer el potencial en un sistema, en el cual se tiene una interfase líquido/líquido y en el que además se presenta una caída óhmica grande,

es necesario hacer uso de un potencióstato con entrada de voltaje diferencial, para poder compensar la resistencia de ambas fases (Vanýsek, 1993).

El potencióstato de cuatro electrodos es conocido por algunos electrofisiólogos como voltaje clamps. Uno de los circuitos básicos de un potencióstato como el que se muestra en la figura 6, es esencialmente una modificación de un potencióstato de tres electrodos. Este potencióstato es adecuado para trabajar con técnicas de baja frecuencia como la voltametría cíclica (VanderNoot y cols., 1990). El desarrollo de la construcción de potencióstatos de cuatro electrodos data desde hace cuarenta años. Las recientes modificaciones de este sistema permiten suprimir la caída de potencial dada por la resistencia del electrolito (Figaszewski y cols., 1982). El potencióstato de cuatro electrodos para estudiar el sistema de IDSEI está basado en un Wenkin modelo LB 75 L. La configuración de este potencióstato se basa en un sistema de amplificadores operacionales OA<sub>1</sub> a OA<sub>3</sub> (fig. 7). El paso de corriente a través del circuito es medido en la forma de una caída de voltaje en la resistencia R<sub>2</sub>. El voltaje de salida es convertido a una salida contra una tierra (Y) por medio de un amplificador diferencial OA<sub>4</sub> a OA<sub>6</sub>. Un voltaje medidor R<sub>4</sub> está situado entre la salida del OA<sub>6</sub> y la entrada de OA<sub>1</sub> (retroalimentación positiva). Esto es porque el voltaje de salida de OA<sub>6</sub> es directamente proporcional a la corriente que pasa en la interfase, la proporción de este voltaje, es llevado de regreso al potencióstato y puede ser ajustado haciéndolo igual a la caída de voltaje IR entre las puntas de los capilares Luggin (Koryta y Vanýsek, 1981).

La esencia del principio de operación del potencióstato (figura 6) consiste en una diferencia de potencial  $E_{RE1} - E_{RE2}$  entre la corriente cero del electrodo de referencia a la retroalimentación negativa del amplificador OA1. Si la resistencia R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son idénticas, el sistema simula un flujo de corriente entre los electrodos CE1 y CE2, para dar  $-E_{in} = E_{RE1} - E_{RE2}$  (Figaszewski y cols., 1982).

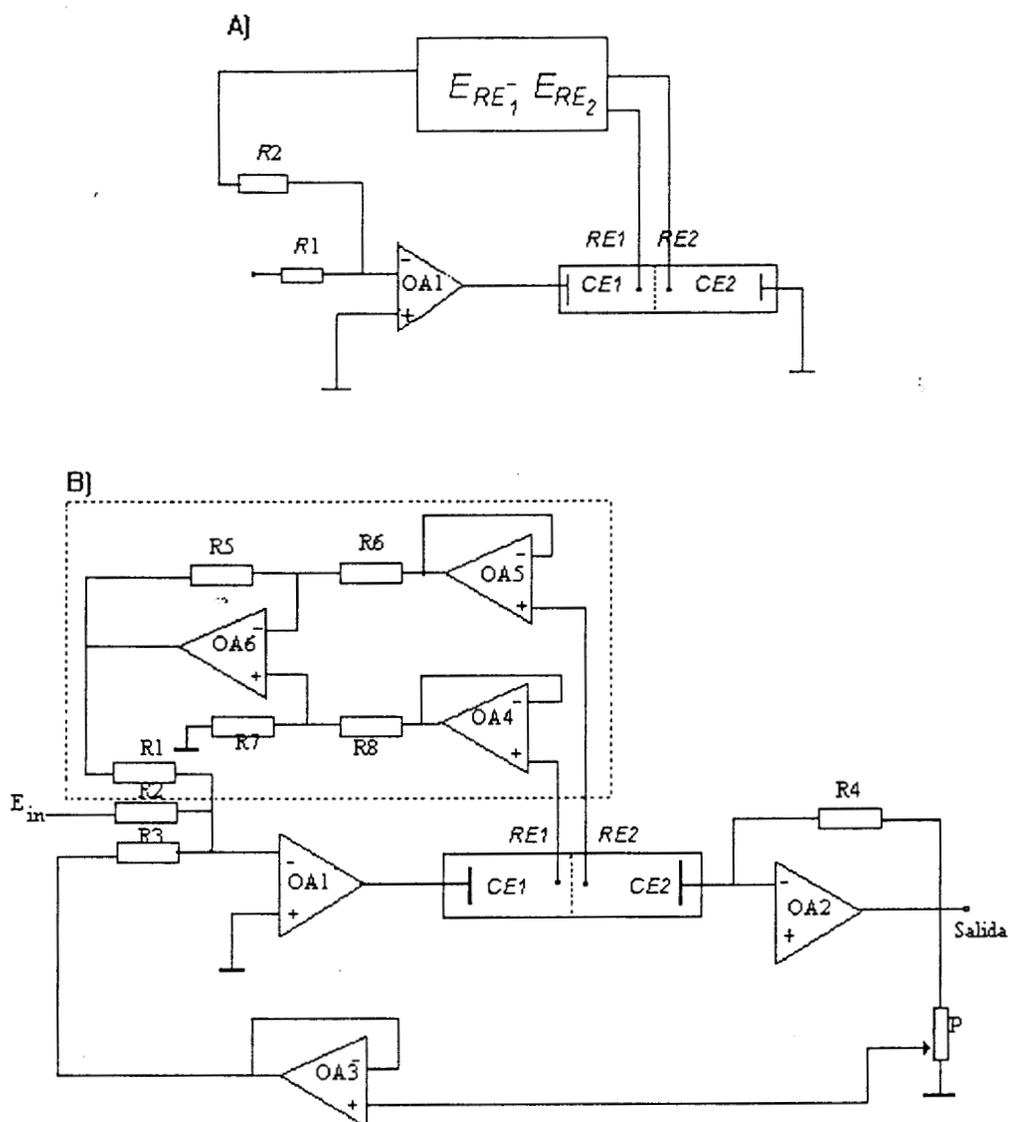


FIGURA 6 . Esquema general de un potenciostato de cuatro electrodos (A), Circuito electrónico básico de un potenciostato de cuatro electrodos (B). OA son amplificadores operacionales, R son las resistencias,  $RE_1$  y  $RE_2$  son electrodos de referencia,  $CE_1$  y  $CE_2$  son los contraelectrodos, 1 y 2 se refieren a las fases acuosa y orgánica respectivamente. Las líneas punteadas marcan la región que comprende el conjunto de amplificadores operacionales que lleva a cabo la diferencia  $E_{RE_1} - E_{RE_2}$ .

Uno de los equipos comerciales que posee las características antes mencionadas para el estudio de IDSEI y que se emplea hoy día, es el Solartron 1286 Electrochemical Interface (Vanýsek, 1993). El sistema electrónico de este equipo consta de un sistema de compensación de caída óhmica automática lo que implica la obtención de gráficos (de voltametría cíclica) con una eliminación de la caída óhmica excelente.

Durante el desarrollo de la electroquímica de interfases de dos soluciones electrolíticas inmiscibles se han venido utilizando diversos potenciostatos que han sido contruidos en las diferentes casas comerciales y, que algunos de estos equipos han sido modificados e inclusive fabricados por los grupos que se dedican al estudio de IDSEI.

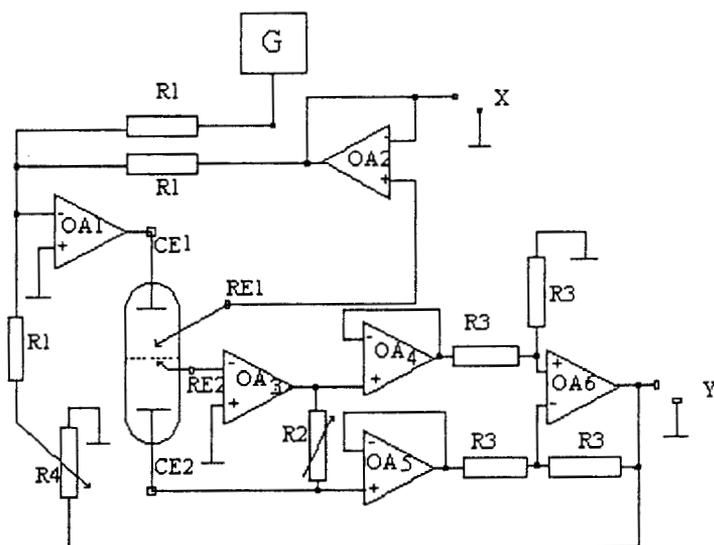


FIGURA 7 . Diagrama de bloques del circuito electrónico de un potenciostato de cuatro electrodos derivado del Wenkin LB. Generador de barrido G, entrada de los graficadores X y Y, electrodos de referencia RE1 y RE2, contraelectrodos CE1 y CE2, 1 y 2 corresponden a las fases acuosa y orgánica respectivamente. OA1 a OA3 amplificadores operacionales del potenciostato, OA4 a OA6 convertidores de voltaje, R4 potenciómetro (para comepensación exacta de IR por una retroalimentación positiva).

## II. 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

### II.2.1. CIRCUITO ELECTRONICO.

El desarrollo experimental fue planeado a partir del equipo disponible en el laboratorio (potenciostato de tres electrodos), con la idea de poder realizar estudios de voltametría cíclica de tranferencia de especies cargadas a través de la interfase agua/nitrobenceno.

De tal manera, con la ayuda del Profesor Vanýsek de la Universidad de Illinois, se fabricó un adaptador diferencial que se conectó a un potenciostato comercial de tres electrodos, como se puede ver en la figura, 8. Dicho adaptador es un módulo independiente y funciona como un amplificador, pues éste consta precisamente de tres amplificadores operacionales (AO) LM741\*, y de una fuente de poder de corriente continua bipolar de 9 ó de 15 V, con sus respectivas resistencias de  $22K\Omega$ . Cada amplificador está conectado por una retroalimentación positiva lo que permite el aumento en la ganancia de salida. De esta manera, los dos AO que tienen conexiones de salida hacia los dos electrodos de referencia conducen la señal hasta el AO que funciona como seguidor de voltaje, este último realiza la diferencia  $\Delta_{acu}^{org} \phi$  y manda una sola señal hacia el potenciostato. Si bien éste circuito nos permite generar voltamperogramas cíclicos reproducibles, es importante señalar que todavía se tienen caídas óhmicas, como se mostrará más adelante. El adaptador se conecta a la entrada del electrodo de referencia del potenciostato de tres electrodos. Las entradas del electrodo de trabajo y el del electrodo auxiliar quedan sin modificación.

Con los dispositivos anteriores (celda electroquímica y el adaptador diferencial) se efectuaron estudios de voltametría cíclica. Dichos experimentos se realizaron en un potenciostato/galvanostato DEA 332 Digital Electrochemical Analyzer conectado a una interfase IMT 101. Para operar el equipo se utilizó un software ELDA, de Radiometer Tacussel.

\* este amplificador es el más popular en el mercado, tiene la capacidad de anular el voltaje de desajuste, no requiere de compensación en frecuencia y tiene bajo consumo de potencia (Faulkenberry, 1990).

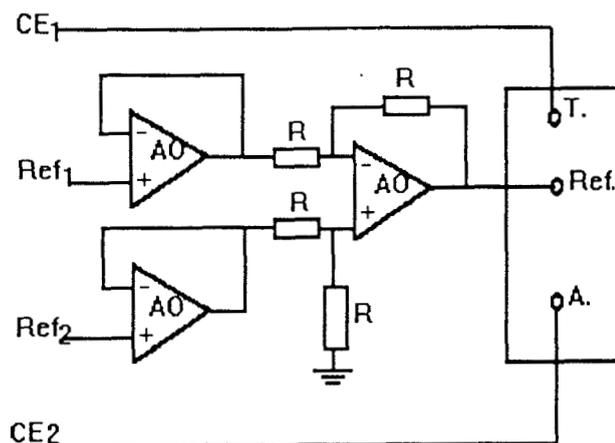


FIGURA 8. Circuito electrónico realizado en el laboratorio, para adaptarlo al potenciostato de tres electrodos. Amplificadores operacionales (AO), resistencias (R), Electrodo de referencia 1 y 2 (Ref), los contraelectrodos 1 y 2 (CE), electrodo de trabajo (T) y electrodo auxiliar (A).

## II.2.2. CELDA ELECTROQUIMICA.

La celda de la figura 9, muestra de manera general, las características de la celda electroquímica construida en este trabajo y que se fue modificando en función de los resultados obtenidos.

La celda consta de dos compartimientos separados por un vidrio poroso, en el compartimiento inferior se introduce, un electrodo de platino, en una solución de cloruro de tetrabutilamonio 0.1 M. en contacto a través de un vidrio poroso con nitrobenceno que contiene tetrabutilamonio-tetrafenilborato 0.1 M. (TBATPB). Otro electrodo de platino está colocado en el compartimiento superior que contiene una solución acuosa de LiCl 0.1 M. y se pone en contacto (vidrio poroso) con la fase acuosa de LiCl 0.1 M. Para monitorear la diferencia de potencial en la interfase se colocan dos capilares de Luggin tan próximos como sea posible los cuales contienen cada uno una referencia de plata/AgCl. El diseño de la celda de la figura 9, es un caso particular posee un área de contacto (interfase de estudio

agua/nitrobenzeno) similar a las áreas de los compartimientos de los vidrios porosos. Esta celda se fue modificando en el transcurso del trabajo. No se presentan todos los diseños, porque no venía al caso, pero se describen algunas de ellas a continuación.

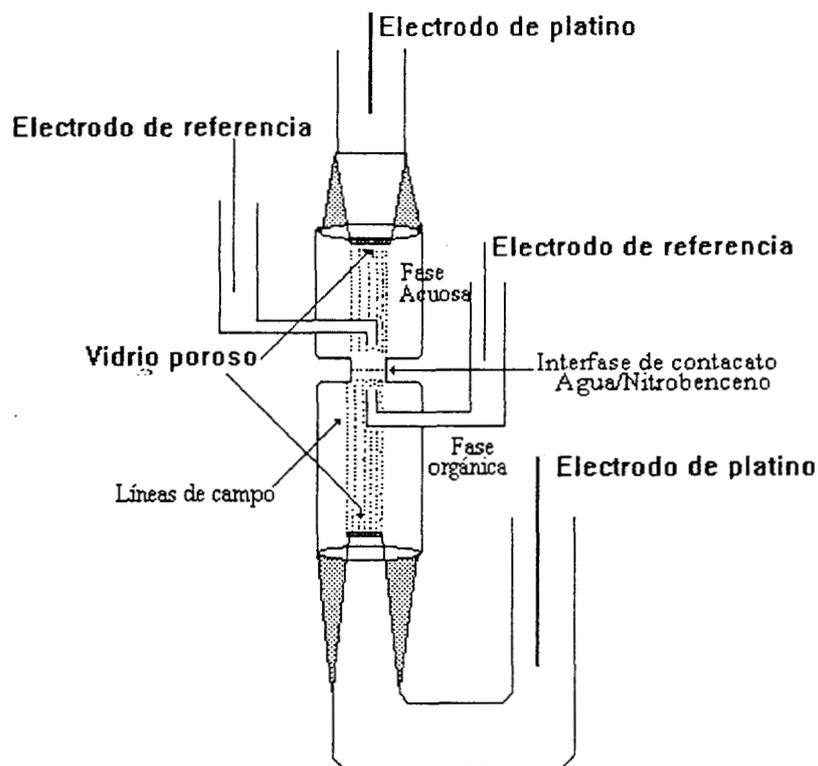


FIGURA 9. Celda electroquímica de cuatro electrodos con las paredes de los vidrios porosos pequeños. Las líneas de campo son muy pequeñas.

### II.2.3. OPTIMIZACION DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.

A continuación se describen las modificaciones que se llevaron a cabo tanto en las celdas electrolíticas, como en el circuito electrónico para encontrar el funcionamiento óptimo.

Cuando los contenedores con pared de vidrio porosos de los contraelectrodos (figura 9), poseen áreas similares a la interfase de contacto L/L, las voltamperometrías del

electrolito soporte muestran caídas óhmicas grandes (ley de Ohm) (fig. 10A y 10B). El circuito electrónico utilizado en este caso fue el de la configuración de la figura 8, con amplificadores operacionales, del tipo LM 308.

Posteriormente, se hicieron modificaciones a la celda, por ejemplo, acercar los capilares Luggin a la interfase, las dimensiones de los compartimientos, así como del área de contacto (interfase agua/nitrobenzeno) se mantuvieron los mismos amplificadores operacionales y se encontraron voltamperogramas como el que se muestra en la figura 11. En este gráfico se presenta una señal en la que hay una gran contribución de ruido. Para este caso se usó una celda a la cual se le modificó el área del los contenedores (la pared de vidrio poroso). Sin embargo, los capilares que se proyectan en la interfase no se pudieron acercar lo suficientemente como para sensibilizar los cambios de potencial. Cuando los capilares están demasiado lejos (8 mm) de la interfase y el área de contacto es grande 1 cm de diámetro aproximadamente, ocasionan que el potencióstato tenga que excederse en la manera de imponer el potencial dando como consecuencia un sobrevoltaje, en este sentido la interfase puede emulsificarse (**Baruzzi, 1990**). Cuando se obtenía voltamperogramas como el de la figura 11, se observó en algunas ocasiones la emulsificación de la interfase.

En virtud de lo realizado y la experiencia que se iba tomando día con día se logró el diseño y la construcción óptima de una celda de vidrio (ésta se describirá en el capítulo siguiente), así como del circuito electrónico para este sistema. Este último se siguió basando en la configuración de la figura 8, cambiando los amplificadores operacionales por LM 741. Bajo esta idea se hicieron los experimentos correspondientes para encontrar el potencial de ventana del electrolito soporte TBATPB en fase orgánica y LiCl en fase acuosa. Los barridos de potencial que se hicieron fueron en un amplio intervalo de potenciales, que en ocasiones estos intervalos provocaban emulsificaciones en la interfase. La figura 12, muestra un voltamperograma del electrolito soporte, éste muestra los picos claves de transferencia de las especies químicas involucradas en las fases; cerrando el intervalo de potencial bajo estudio, se comienza a ver un poco más clara la transferencia (Fig. 13). Disminuyendo aún más el intervalo en el barrido de potencial, se pudo obtener un voltamperograma típico del electrolito soporte figura 14.

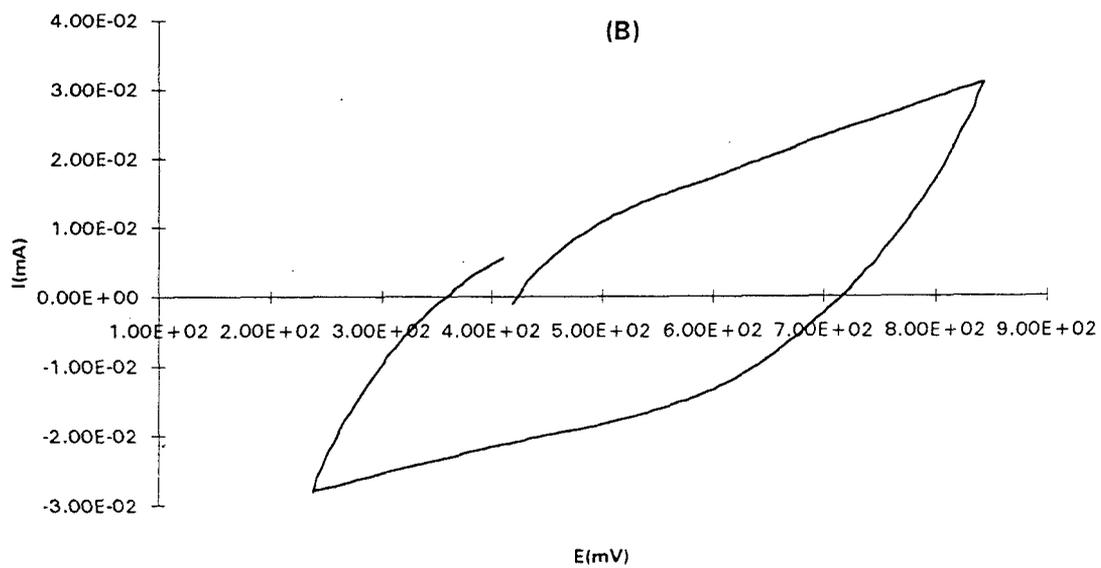
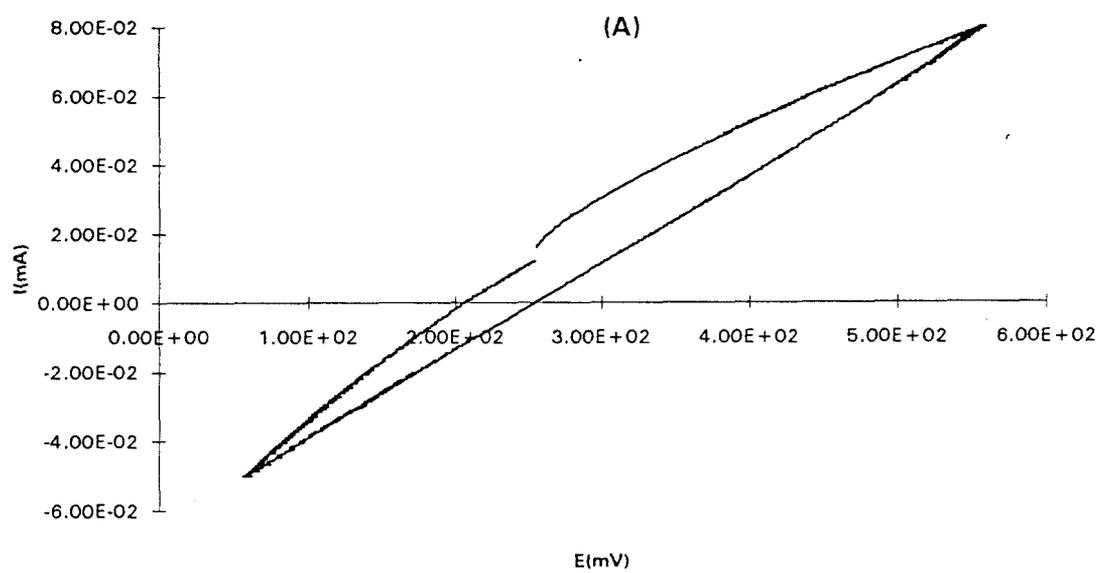


FIGURA 10. Voltamperogramas cíclicos del electrolito soporte A y B , velocidad de barrido 20 mV/s. Se presenta una gran caída Ohmica, tanto en A como en B en este último se cierra un poco el potencial de ventana.

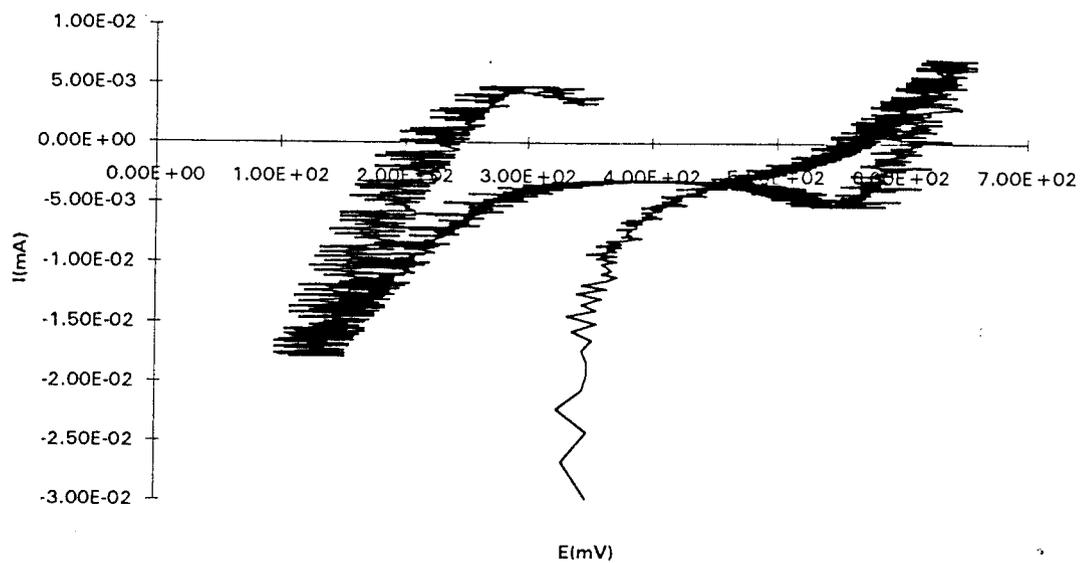


FIGURA 11. Voltamperograma cíclico del electrolito soporte, barrido hacia la derecha. Concentración de TBATPB 0.1 en nitrobenzeno y LiCl 0.1 en fase acuosa. Velocidad de barrido 20 mV/s.

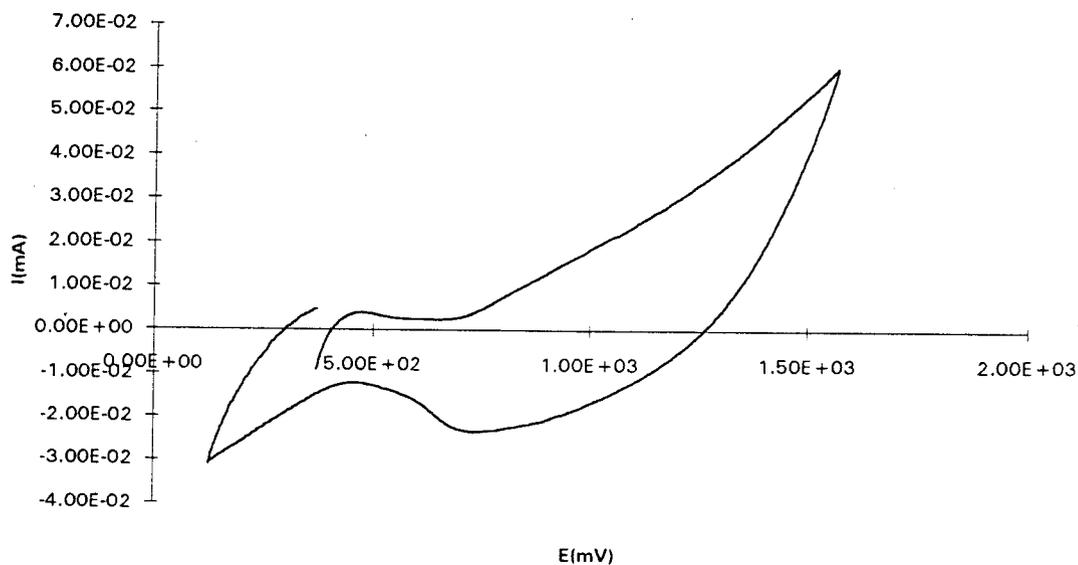


FIGURA 12. Voltamperograma cíclico del electrolito soporte, abarca un intervalo más grande de potencial, barrido hacia la derecha. Concentración de TBATPB 0.1 en nitrobenzeno y LiCl 0.1 en fase acuosa. Velocidad de barrido 20 mV/s.

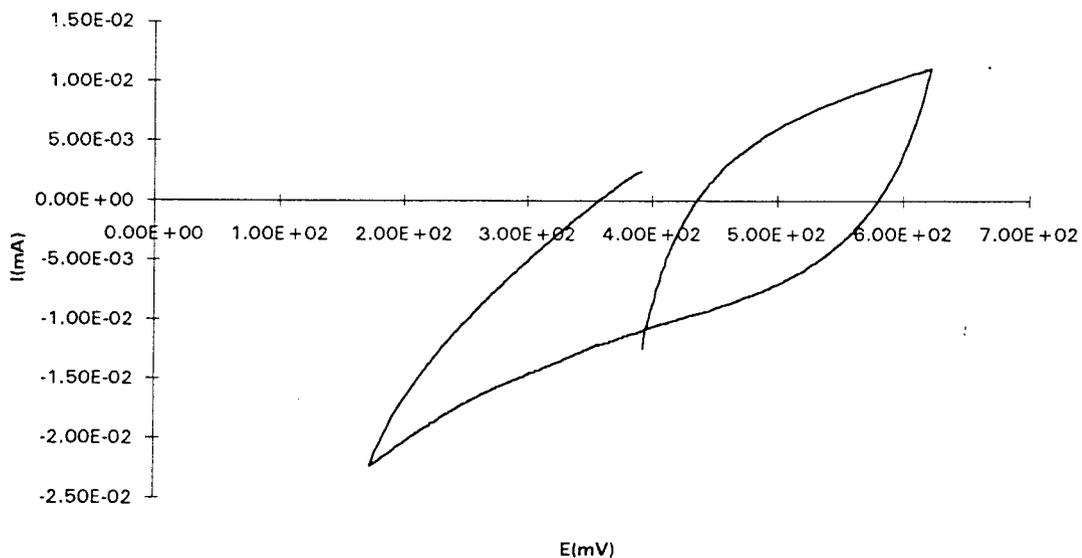


FIGURA 13. Voltamperograma cíclico del electrolito soporte, abarca un intervalo más pequeño de potencial, barrido hacia la derecha. Concentración de TBATPB 0.1 en nitrobenceno y LiCl 0.1 en fase acuosa. Velocidad de barrido 20 mV/s.

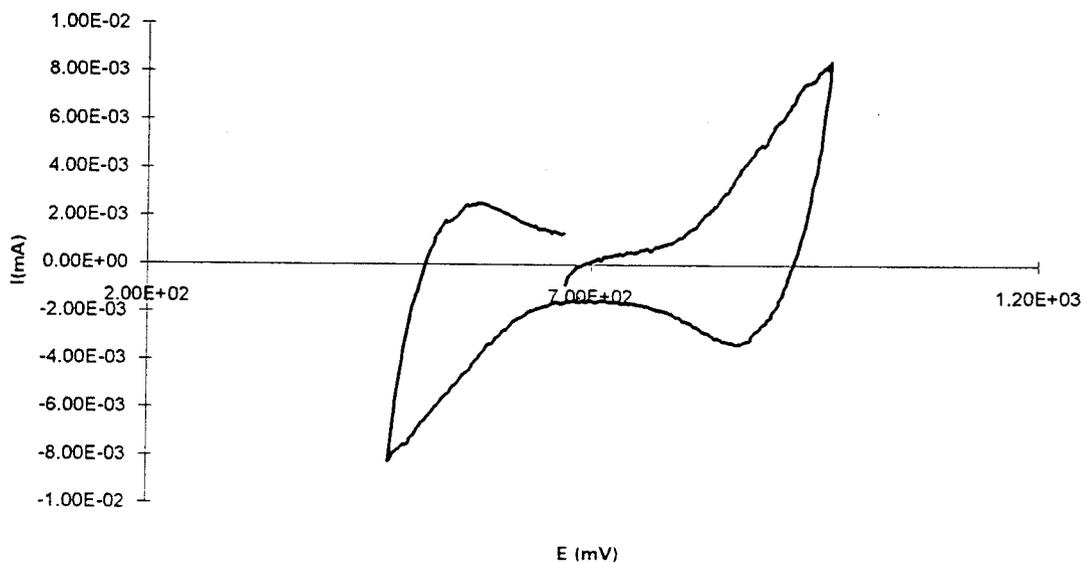


FIGURA 14. Voltamperograma cíclico del electrolito soporte, barrido hacia la derecha. Concentración de TBATPB 0.1 en nitrobenceno y LiCl 0.1 en fase acuosa. Velocidad de barrido 20 mV/s.

Como se mencionó anteriormente en la figura 14, se muestra el voltamperograma típico del electrolito soporte, se inicia la aplicación del potencial donde la transferencia de iones es pequeña y constante. El barrido se realiza hacia la derecha, de esta manera, la fase acuosa se vuelve más positiva con respecto a la fase orgánica induciendo así, la transferencia del anión tetrafenilborato ( $\text{TPB}^-$ ) hacia la fase acuosa hasta observarse un pico de corriente máximo. Cuando el potencial se revierte el  $\text{TPB}^-$  retorna a la fase orgánica. Si el potencial se comienza a hacer menos positivo en la fase acuosa con respecto a la fase orgánica, entonces, el ion tetrabutilamonio ( $\text{TBA}^+$ ) cruza la interfase hacia la fase acuosa. Es importante recalcar que los cationes  $\text{Li}^+$  y  $\text{Cl}^-$  deberían moverse pero, se necesitan potenciales de transferencia por arriba de los iones orgánicos (Vanýsek, 1993).

Es importante mencionar que la ventana de potencial del electrolito soporte que aparece en la literatura para este sistema (150-550 mV) difiere de lo encontrado en este trabajo (350-650 mV). Sin embargo, el fenómeno de transferencia de especies químicas en la interfase se sigue observando. Este hecho probablemente tenga que ver con el sistema electrónico (amplificadores operacionales). Pero todavía no se puede explicar por el momento.

Para buscar la optimización del dispositivo construido se intentó hacer pruebas con un ion orgánico que se moviera en la interfase, en donde el electrolito no interfiriera.

En la figura 15, se puede ver la transferencia del ion tetrametilamonio ( $\text{TMA}^+$ ), éste se adicionó a la fase acuosa a una concentración de  $5 \times 10^{-4}$  M manteniendo el mismo electrolito soporte. Cuando se realiza el barrido hacia la derecha, la fase acuosa se vuelve positiva, observándose los picos de corriente positiva que corresponde a la transferencia del  $\text{TMA}^+$  hacia la fase orgánica (pico  $A^1$ ) y más a la derecha se encuentra el del electrolito soporte. Cuando se invierte el barrido se observa un pico de corriente negativa, éste se debe a que el  $\text{TMA}^+$  regresa a la fase acuosa (pico  $A^2$ ), dicho pico se separa del pico del electrolito soporte. De esta manera se puede decir el proceso de transferencia del ion orgánico  $\text{TMA}^+$  es reversible.

En la figura 16, se presenta una superposición de los gráficos de las figuras 14 y 15. En esta se puede ver la diferencia que hay entre los picos de corrientes producidas por el electrolito soporte y la transferencia del ion tetrametilamonio.

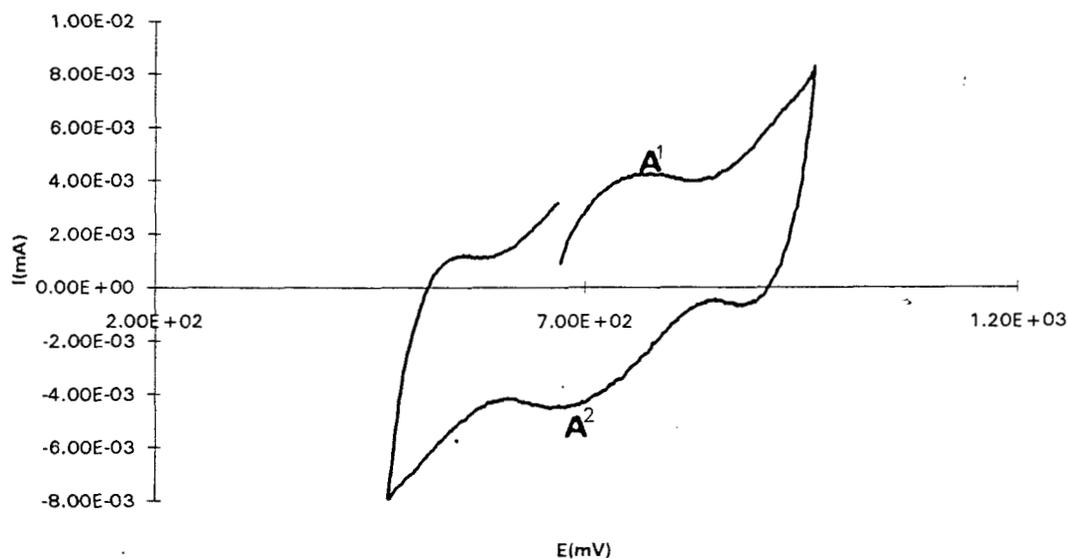


FIGURA 15. Voltamperograma cíclico de la transferencia del ion orgánico  $TMA^+$  adicionado a la fase acuosa  $5 \times 10^{-4}$  M., se mantiene el mismo electrolito soporte que en el experimento de la figura 14. El barrido se realiza hacia la derecha. Velocidad de barrido 20 mV/s.

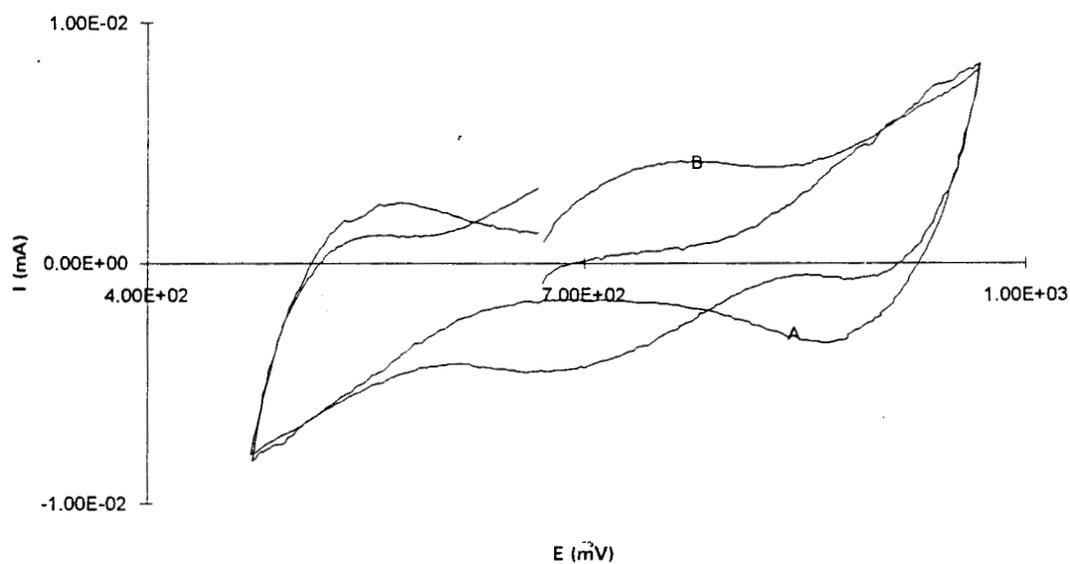


FIGURA 16. Superposición de los gráficos 14 y 15, A es el voltamperograma del electrolito soporte, B es el voltamperograma de la transferencia del TMA+ adicionado en la fase acuosa.

### CAPITULO III.

*DESCRIPCION DEL DISPOSITIVO OPTIMO (LA CELDA) PARA  
EL ESTUDIO DE IDSEI.*

## CAPITULO III

### DESCRIPCION DEL DISPOSITIVO OPTIMO (LA CELDA) PARA EL ESTUDIO DE IDSEI.

Todavía no hemos comprendido, que para cada uno de nosotros existe un *maestro*, un *maestro* que nos enseña y siempre va paralelo a lo que hacemos. Sin embargo, para que entendamos a dicho *maestro* hay que poner mucho empeño, ganas, hacer las cosas con gusto y sentir que formamos parte de ellas.

Sabemos que nuestro *maestro* nos brinda ayuda, cariño y confianza. Además, nos va dejando escuela por medio de la experiencia.

Quien no sienta las cosas en su propio ser, entonces no conoce a su *maestro* y es difícil que pueda entender los misterios que encierra la vida.

MVM

#### III. 1. DESCRIPCION DE LA CELDA.

La celda utilizada se fabricó en los talleres de soplado de vidrio de la UAMI, utilizándose para su fabricación vidrio Pyrex, ésta consiste de;

1).-Dos compartimientos, ver figura 17, que ponen en contacto dos fases inmiscibles (orgánica y acuosa). El de la fase orgánica (1a) tiene una dimensión de 2 cm de diámetro con una altura de 1.5 cm. El compartimiento de la fase acuosa (1b) tiene 2 cm de diámetro y de altura 4.5 cm.

2).-Area de contacto (2) (fase orgánica y acuosa) de  $0.2\text{cm}^2$ .

3).-Dos entradas para la inserción de electrodos con los cuales se impone un campo eléctrico. Estos están en compartimientos separados. El compartimiento inferior (2a) se encuentra fijo (es parte del cuerpo principal de la celda) y está separado por un vidrio poroso del resto de la celda, presenta además una junta esmerilada (12/32 hembra). Su dimensión es de 2 cm de diámetro por 7.5 cm de altura. El compartimiento superior (2b) presenta una pared de vidrio poroso y mide 10 cm de altura y uno de los extremos es roscado, éste último es móvil.

4).-Presenta un par de compartimientos (A y B), en donde se ponen los electrodos de referencia. Estos compartimientos se proyectan hacia las partes internas de la celda como capilares (capilares Luggin). Los capilares se construyeron lo más cerca posible y quedan fijos. La distancia es lo mínimo posible (4 mm) para disminuir la caída óhmica, y de esta manera se puede determinar la diferencia de potencial que se establece en la interfase.

Las dimensiones del compartimiento (A) tienen una altura de 8 cm sin tomar en cuenta la proyección del capilar. El compartimiento (B) tiene una altura de 7.5 cm. Los dos compartimientos presentan un diámetro de 1 cm sin considerar en donde se forma el capilar. Estos compartimientos presentan en su parte superior una junta roscada que permite introducir los metales de los electrodos de referencia.

5).-Además presenta una entrada (3) de 12 cm de altura, en éste se conecta una jeringa que sirve para ajustar la interfase entre las dos puntas de los capilares.

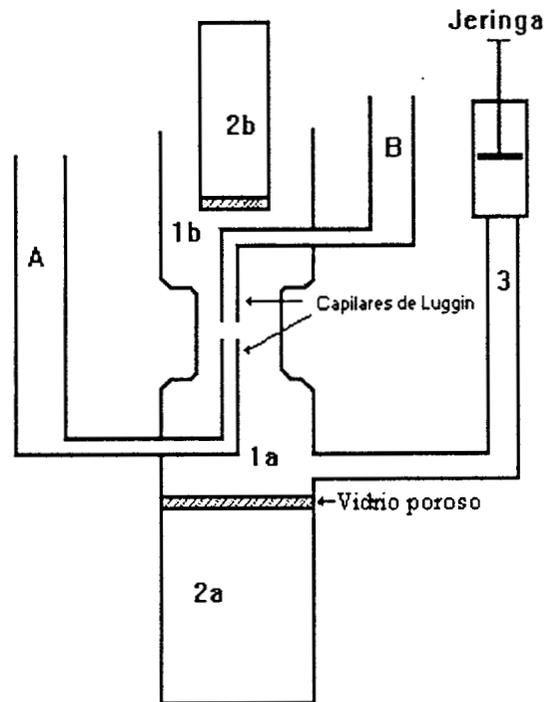


FIGURA 17. Celda de vidrio con cuatro compartimientos para hacer estudios de electroquímica de interfases líquido/líquido (no está a escala). **A** es el compartimiento para el electrodo de referencia de fase orgánica, **B** es el compartimiento para el electrodo de referencia de fase acuosa, **1a** compartimiento de fase orgánica, **1b** compartimiento de fase acuosa, **2a** compartimiento inferior, **2b** compartimiento superior móvil y **3** brazo ajustador de la interfase.

### III. 2. INSTALACION DE LOS ELECTRODOS EN LA CELDA

*La manera de instalar los electrodos en la celda, quizá sea la parte más importante del montaje. Se deben considerar varios aspectos ( basarse en la Fig. 18):*

1).-Llenar el depósito inferior (2a) con una solución acuosa de TBACl 0.1 M. Se debe de tener el cuidado de no formar burbujas; posteriormente se inserta el electrodo de Pt. Como el llenado provoca que parte del líquido pase, al compartimiento (1a) es necesario eliminar

el líquido con la ayuda de una bomba de vacío, de tal manera que el vidrio poroso debe quedar seco.

2).-El compartimiento inferior (1a) es llenado con una solución orgánica de TBATPB 0.1 M. (electrolito soporte de fase orgánica) en nitrobenceno hasta que el líquido sobre pase la punta del capilar (A); este último y la conexión para el ajuste de la interfase se deben de llenar, de solución orgánica, hasta un nivel uniforme.

3).-Con una solución acuosa de TBACl 0.1 M se llena el compartimiento para el electrodo de referencia (A), en este se forma una interfase de referencia y se sumerge un electrodo de plata cubierto por cloruro de plata Ag/AgCl, éste no debe de tocar la interfase agua/nitrobenceno. El electrodo sumergido funciona como un primer electrodo de referencia.

4).-Llenar el compartimiento superior (1b) con una solución de LiCl 0.1 M (como electrolito soporte de fase acuosa). Esta operación se debe de llevar a cabo cuidadosamente y poco a poco, para evitar movimientos bruscos que emulsifiquen las fases.

5).-Se llena el compartimiento para el electrodo de referencia (B) superior con una solución acuosa de LiCl 0.1 M y se sumerge en este el electrodo Ag/AgCl. Este último funciona como un segundo electrodo de referencia.

6).-Se llena el depósito móvil (2b) con una solución acuosa de LiCl 0.1 M., éste se puede llenar independiente a la celda. En este se sumerge un electrodo de Pt y se coloca dentro de la fase acuosa superior (1b).

7). La celda se conecta a un potenciostato de 4-electrodos y se trazan las voltamperogramas cíclicos.

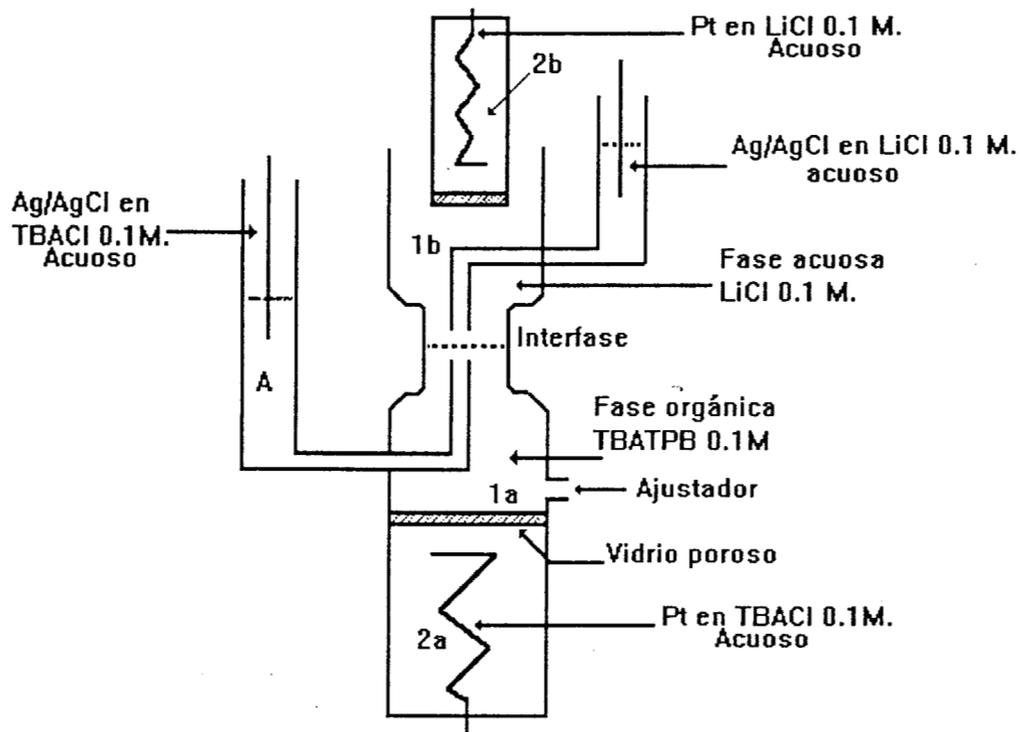


FIGURA 18. Instalación de los electrodos en la celda de vidrio para estudios electroquímicos de interfases líquido/líquido. En este esquema no se presenta toda la conexión para el ajuste de la interfase.

## CAPITULO IV.

*DISCUSION DEL AVANCE Y PERSPECTIVAS EN EL ESTUDIO  
DEL SISTEMA IDSEI.*

## CAPITULO IV.

### DISCUSION DEL AVANCE Y PERSPECTIVAS EN EL ESTUDIO DEL SISTEMA IDSEI.

Los proyectos en nuestras vidas en muy pocas ocasiones terminan como son planeados, pero siempre son el sueño de quienes los quieren llevar a cabo.

MVM

#### IV.1. COMENTARIOS EXPERIMENTALES SOBRE EL DISPOSITIVO.

Es de gran importancia mencionar todos los problemas que se presentaron a lo largo del presente proyecto, así, como los aspectos técnicos importantes que se resolvieron. De acuerdo a la experiencia que se lograba obtener día con día, acerca de los sistemas líquido/líquido y en función de que en el laboratorio no se contaba con la infraestructura necesaria para llevar a cabo los estudios de interfases líquido/líquido.

El utilizar un sistema poco tradicional, como la configuración de cuatro electrodos y una celda que contuviera cuatro electrodos, es lo que hizo complicado el desarrollo de este proyecto; sin embargo, lo realizado hasta ahora se considera un avance importante.

Las celdas de vidrio que se fabricaron se realizaron de una manera coordinada entre el laboratorio y el taller de soplado de vidrio de la unidad. Si bien estas celdas son únicas en México, están basadas en modelos realizados por el profesor Vanýsek en la Universidad de Illinois y el Profesor Schiffrin en la Universidad de Liverpool. Sin embargo, su construcción requirió una gran habilidad por parte del personal del taller de soplado de vidrio.

Uno de los problemas en la construcción de éstas, fue el fabricar los capilares de Luggin, estos se internan en la celda, al soldarlos, con frecuencia se rompían o la pared de vidrio poroso se fundía. En algunas ocasiones se rompía la soldadura del capilar que se había soldado con anterioridad. Quizá exista una manera de eliminar todos estos problemas, para esto sería necesario emplear un material plástico transparente y resistente a los solventes orgánicos. Sin embargo, puede ser un poco complicado de manipular por el momento.

Por su parte, el empleo de la voltamperometría cíclica en los sistemas de dos soluciones electrolíticas inmiscibles, sirvió de mucho en el sentido de que es una técnica fácil de manipular y que se adaptó a las exigencias del sistema. Por otro lado, si se hubiera pretendido usar otro tipo de técnica, tales como cronopotenciometría o técnicas de impedancia, para el sistema desarrollado, hubiera sido necesario modificar el sistema tanto la celda como el adaptador electrónico. Algo que es importante mencionar es el hecho de las dimensiones del área de contacto, porque para utilizar técnicas de impedancia la interfase debería ser excesivamente plana (es que en estos sistemas es un poco difícil de manipular por la formación del menisco); sin embargo, estos estudios de impedancia se han llevado a cabo por Wiles y cols. (1990).

Los voltamperogramas obtenidos con las celdas y los circuitos construidos han dado resultados positivos. La contribución de la caída óhmica se le ha asignado a las áreas pequeña de las paredes de los vidrios porosos que están en contacto con las fases. Es probable que las líneas de campo que se originan entre estos dos compartimientos sean demasiado pequeñas, de tal manera que los cambios en los potenciales eléctricos internos de cada una de las fases es poco significativo, como para modificar las energías de solvatación de las especies químicas involucradas, limitando el movimiento de éstas a través de la interfase de los dos solventes (acuoso y orgánico). Además, el paso de corriente a través de ésta es proporcional a la diferencia de potencial obtenido, dando como, resultado la ley de Ohm. Los cambios de los amplificadores operacionales en el circuito base, figura 8, se realizaron buscando amplificadores con una entrada de alta impedancia. En muchas ocasiones provocan una gran cantidad de ruido en el sistema, aunado a que también los capilares en las celdas no se podían acercar lo suficiente, por lo complicado de su

construcción, obligando a que el potencióstato marcara un sobrevoltaje. La distancia entre los capilares es importante de considerar, porque entre más cerca estén se tendrá una mayor sensibilidad al monitorear el potencial.

#### IV. 2. COMENTARIOS DEL SISTEMA UTILIZADO PARA LA OPTIMIZACION DEL DISPOSITIVO.

La utilización del sistema agua/nitrobenceno, en la electroquímica de dos soluciones electrolíticas inmiscibles, está basada en las propiedades fisicoquímicas del nitrobenceno. Dentro de estas propiedades las más importantes a considerar son; su miscibilidad en agua, una constante dieléctrica alta ( $\epsilon = 34.82$ ) que permitiera la solubilidad de sales orgánicas, tales como el TBATPB; esta sal orgánica es la que comúnmente se emplea como electrolito de fase orgánica de sistemas de dos soluciones electrolíticas inmiscibles, además de que dicha permisividad proporciona una mejor conductividad, con esto la caída óhmica se disminuye un poco.

TABLA 1. *Constantes dieléctricas de los solventes que comúnmente se emplean en el estudio de interfases de dos soluciones electrolíticas inmiscibles.*

SOLVENTE	CONSTANTE DIELECTRICA A 25°C $\epsilon$
Nitrobenceno	34.82
Nitroetano	30.3
1,2-Dicloroetano	10.36
Agua	78.58

En la tabla 1 se comparan las constantes dieléctricas de los solventes más empleados en los sistemas de dos soluciones electrolíticas inmiscibles, se muestra la constante dieléctrica del agua como un valor de comparación. Se pueden utilizar otros solventes según la tabla 1, en el presente trabajo se prefirió el uso de nitrobenzono, toda vez que éste ha sido estudiado por otros autores con más detalle desde diferentes puntos de vista.

La transferencia de especies orgánicas a través de un sistema de dos fases inmiscibles, bajo la acción de un campo eléctrico se basa en el cambio de los potenciales eléctricos internos de sus fases, lo que ocasiona la modificación de la energía libre de Gibbs de transferencia de las especies químicas participantes. En un sistema de dos soluciones electrolíticas inmiscibles, a diferencia del contacto metal/solución en el que se lleva a cabo la transferencia de electrones en la interfase metal/solución, en el sistema líquido/líquido la transferencia de electrones se lleva a cabo en los contraelectrodos, pero en la interfase las únicas transferencias que se llevan a cabo son las de masa y carga. La formación de la doble capa eléctrica depende mucho de las especies que se aproximan a la interfase, así como el ordenamiento de las moléculas de los solventes en esa zona de transición: la interfase.

De lo encontrado en este trabajo la transferencia del anión tefenilborato ( $\text{TPB}^-$ ) y del ion tetrabutilamonio ( $\text{TBA}^+$ ), éstas son especies cargadas semihidrofóbicas, lo que nos facilitó el encontrar un poco más “rápido” las condiciones operacionales. Esta virtual ventaja se vio más acrecentada debido a la presencia de especies como el  $\text{Li}^+$  que presenta una esfera de hidratación muy fuerte y su energía de solvatación es grande, lo que implicaría imponer potenciales eléctricos a las fases muy por arriba de los impuestos para los cationes orgánicos. El mantener al  $\text{Li}^+$  y  $\text{Cl}^-$  en su fase respectiva, el trabajo se centró en las corrientes producidas por la transferencia del  $\text{TPB}^-$  y el  $\text{TBA}^+$ , como se pudo constatar en la figura 14.

Por otra parte, el introducir un catión orgánico  $\text{TMA}^+$  para entender la funcionalidad de la celda se basó en estudios realizados por Samec y cols. 1977. Cuando se introduce la sal de tetrametilamonio ( $\text{TMACl}$ ) en la fase acuosa ésta se disocia en  $\text{TMA}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . En el voltamperograma correspondiente (figura 14) se observa, picos de corrientes que se le atribuyen al movimiento del  $\text{TMA}^+$  a través de la interfase, siendo este proceso reversible, porque así como el  $\text{TMA}^+$  se mueve a la fase orgánica, al aplicar potenciales anódicos, el  $\text{TMA}^+$  vuelve a su fase original al aplicar potenciales más catódicos. En ésta se puede ver

que la contribución del electrolito soporte en el pico de corriente es pequeña y se puede diferenciar de las corrientes producidas por el  $\text{TMA}^+$ . La manera de explicar dicho fenómeno se basa en el sistema de un equilibrio Donnan dado por el reparto entre fases del  $\text{TMA}^+$ . En este sentido su contraion ( $\text{Cl}^-$ ) no se mueve a través de la interfase, de tal manera que se considera como un anión no difusible. Es importante mencionar que las concentraciones usadas en los experimentos de  $\text{TMACl}$  fueron pequeñas con respecto a las concentraciones del electrolito soporte, de esta manera la contribución de la corriente del  $\text{TMA}^+$  se considera de tipo difusional, en este sentido el electrolito soporte suprime la migración del  $\text{TMA}^+$ .

#### IV. 3. PERSPECTIVAS.

##### IV. 3.1. COMO UN SISTEMA DE EXTRACCIÓN SELECTIVA.

En virtud de lo estudiado, es trascendental mencionar posibles aplicaciones de los sistemas de dos soluciones electrolíticas inmiscibles. Una de ellas, es el empleo de éstas en los estudios de extracción selectiva, que pudieran tener aplicación en los sistemas metalúrgicos. Siempre y cuando éstos estén en solución, es posible extraerlos y solvatarlos en la fase orgánica, al aplicar de una manera directa determinado potencial en cual se sabe que determinado catión se transfiere de una fase a otra. En la fase orgánica, es posible separar el soluto del solvente de una manera un poco más rápida y volver a utilizar el solvente.

De igual manera, la extracción selectiva se puede utilizar para eliminar algunos metales pesados de medios acuíferos, en función de la aplicación de un potencial determinado y extraer determinado metal. Para tal caso, es importante tener un desarrollo más integral y trabajar de manera más interdisciplinaria en virtud de conocer todas las problemas que pudieran surgir al estudiar dichos sistemas. Por su parte, es necesario realizar un estudio fundamental para conocer los potenciales característicos de cada sistema; es decir, cómo funciona el sistema, cómo seleccionar el electrolito soporte, cómo el solvente.

Otro caso a considerar, es el estudio del comportamiento de algunos ligantes en medios de diferente polaridad, tales como la transferencia de iones facilitada por poliéteres

corona (Dibenzo-18-corona-6), poliéteres carboxílicos (monensina, lasálocido, valinomicina), así como moléculas que dependen del pH del medio, tales como la 1,10-fenantrolina y algunas otras (Dassie y cols., 1995; Cheng y Schiffrin, 1995; Yudi y cols., 1992; Shao y Girault, 1992).

Una de las posibles aplicaciones, desde el punto de vista fundamental es el que se proyecta como un sistema mimético del estudio de transferencia de iones en membranas biológicas. Sabemos que en la interfase membrana/agua intervienen fenómenos de doble capa eléctrica en función de la organización de los lípidos de la membrana y de los iones que se aproximan a ella, y que éstos a su vez regulan el potencial de membrana de las células. Debido a la complejidad con que funcionan los seres vivos, es difícil estudiarlos in vivo. De tal manera, que los sistemas de IDSEI puedan fungir como una herramienta para estudiar los fenómenos que se dan en ésta.

Por otro lado, dentro de los seres vivos fenómenos tales como la producción de energía en mitocondrias y la formación de adenosín trifosfato (ATP), dependen de un gradiente de tipo electroquímico y de una transferencia de electrones en un medio de una constante dieléctrica bastante baja, su comprensión intrínseca es muy importante desde el punto de vista fundamental para explicar y acentuar más las bases teóricas de estos sistemas (Vanysek y Sun, 1990; Mitchel, 1981; Vanysek, 1990; Akerman y cols., 1976).

CAPITULO V.

*BIBLIOGRAFIA.*

CAPITULO V.  
BIBLIOGRAFIA.

La necesidad que por naturaleza  
tenemos de buscar, explorar en lo más  
profundo del conocimiento, es parte de  
nuestra inquietud como seres humanos.  
Y el triunfo a nuestro esfuerzo serán  
los frutos que en ésta se consigan.

MVM.

Adamson A. W. 1990. PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACES. 15th edition,. John  
Wiley and Sons, Inc. USA.

Akerman, K. O. E. y Wikstrom M. K. F. 1976. SAFRANINE AS PROBE OF THE  
MITOCHONDRIAL MEMBRANE POTENTIAL. FEBS LETTERS. 68, 2, 191-197

Beattie, P.D., Delay, A. y Girault, H.H. 1995. INVESTIGATION OF THE KINETICS OF  
ASSISTED POTASSIUM ION TRANSFER BY DIBENZO-18-CROWN- 6 AT THE  
MICRO-ITIES BY MEANS OF STEADY-STATE VOLTAMMETRY. J.  
ELECTROANAL. CHEM. 380, 167-175.

Baruzzi, A. M. y Uhlken, J. 1990. CURRENT INTERRUPTION POTENTIOSTAT FOR  
ELIMINATION OF THE IR DROP IN FOUR-ELECTRODE SYSTEMS. J.  
ELECTROANAL. CHEM. 282, 267-273.

Chang, C. A. , Wang, E. y Pang, Zicheng. 1989. INTERFACIAL POTENTIAL  
DIFFERENCE FOR THE LIQUID/LIQUID ION PARTITION PROCESS. J.  
ELECTROANAL. CHEM. 266, 143-155.

Cheng, Y. y Schiffrin, D.J. 1995. FACILITATED ION TRANSFER ACROSS 2-HEPTANONE AND 2-OCTANONE WATER INTERFACES. SPRING MEETING, RENO, NEVADA. THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY MAY 21-26. pp. 1058.

Davies, J.T. y Rideal E.K. 1963. INTERFACIAL PHENOMENA. 2da Edition, Academic Press.

Dassie, S.A, Yudi, L.M., Baruzzi, A.M. y Solís, V.M. 1995. COMPARATIVE ANALYSIS OF CATION TRANSFER ACROSS THE WATER/1,2-DICHLOROETHANE INTERFACE FACILITATED BY LIGANDS OF DIFFERENT PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES. SPRING MEETING, RENO, NEVADA. THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY MAY 21-26. pp. 1059.

Faulkenberry, L.M. 1990. INTRODUCCION A LOS AMPLIFICADORES OPERACIONALES CON APLICACIONES CI LINEALES. Ed. Limusa, S. A. de C.V. México.

Figaszewski, Z., Koczorowski, Z. y Geblewicz, G. 1982. SYSTEM FOR ELECTROCHEMICAL STUDIES WITH A FOUR-ELECTRODE POTENTIOSTAT. J. ELECTROANAL. CHEM. 139, 317-322.

Girault, H. H. J. y Schiffrin, D. J. 1989. ELECTROCHEMICAL OF LIQUID-LIQUID INTERFACES. En: ELECTROANAL. CHEM. Vol. 15, 1-141. Bard, A. J., Ed., Marcel Dekker, Inc., New York.

Girault, H. H. J. y Schiffrin, D. J. 1988. ELECTRON TRANSFER REACTIONS AT THE INTERFACE BETWEEN TWO IMMISCIBLE ELECTROLYTE SOLUTIONS. J. ELECTROANAL. CHEM. 244, 15-26.

Goodisman, J. 1987. ELECTROCHEMISTRY: THEORETICAL FOUNDATIONS. John Wiley and Sons, Inc.

Homolka, D., Merecek, V. y Samec, Z. 1984. THE PARTITION OF AMINES BETWEEN WATER AND AN ORGANIC SOLVENT PHASES. J. ELECTROANAL. CHEM. 163, 159-170.

Kakutani, T., Osakai, T. y Senda, M. 1983. A POTENTIAL-STEP CHRONOAMPEROMETRIC STUDY OF ION TRANSFER AT THE WATER/NITROBENZENE INTERFACE. BULL. CHEM. SOC. JPN., 56, 991.

Karger, B. L., Snyder, LL. R. y Horvath C. 1973. AN INTRODUCTION TO SEPARATION SCIENCE. John Wiley and Sons, Inc.

Laitinen, H.A y Harris W. E. 1960. CHEMICAL ANALYSIS AN ADVANCED TEXT AND REFERENCE. 2<sup>da</sup> edición. McGraw-Hill.

Mitchel, P. 1981. DAVY'S ELECTROCHEMISTRY: NATURE'S PROTOCHEMISTRY. REPRINTED FROM CHEMISTRY IN BRITAIN, 17, 1, 14-23.

Osakai, T., Kakutani, T. y Senda, M. 1984. A. C. POLAROGRAPHIC STUDY OF ION TRANSFER AT THE WATER/NITROBENZENE INTERFACE. BULL. CHEM. SOC. JPN. 57, 370-376.

Robbins, J. 1978. IONES EN SOLUCION: UNA INTRODUCCION A LA ELECTROQUIMICA. Serie Oxford de Química. Ed. Manual Moderno, S. A.

Stewart, A.A., Shao, Y., Pereira, C.M. y Girault, H.H. 1991. MICROPIPETTE AS A TOOL FOR THE DETERMINATION OF THE IONIC SPECIES LIMITING THE POTENTIAL WINDOW AT LIQUID/LIQUID INTERFACES. J. ELECTROANAL. CHEM. 305, 135-139.

Shao, Y. y Girault, H.H. 1992. FACILITATE SODIUM TRANSFER FROM AQUEOUS ELECTROLYTES TO RESISTIVE MEDIA. J. ELECTROANAL. CHEM. 334, 203-211.

VanderNoot, T. J., Schiffrin, D. J. y Whiteside, R. S. 1990. DESIGN AND EVALUATION OF A FOUR-ELECTRODE POTENTIOSTAT/VOLTAGE CLAMP SUITABLE FOR AC IMPEDANCE MEASUREMENTS AT THE INTERFACE OF IMMISCIBLE ELECTROLYTES. J. ELECTROANAL. CHEM. 278, 137-150.

Vanýsek, P. y Sun, Z. 1990. BOVINE SERUM ALBUMIN ADSORPTION ON WATER/NITROBENZENE INTERFACE. BIOELECTROCHEM. AND BIOENERGETICS. 23, 177-194.

Vanýsek, P. 1993. ANALYTICAL APPLICATIONS OF ELECTRIFIED INTERFACES BETWEEN TWO IMMISCIBLE SOLUTIONS. TRENDS IN ANAL. CHEM. 12, 9, 357-363.

Vanýsek, P. 1990. ELECTROCHEMICAL PROCESSES AT LIQUID INTERFACES. ANAL. CHEM. 62, 827A-835A.

Vanýsek, P. y Koryta, J. 1981. ELECTROCHEMICAL PHENOMENA AT THE INTERFACE OF TWO IMMISCIBLE ELECTROLYTE SOLUTIONS. En: ADVANCES IN ELECTROCHEMISTRY AND ELECTROCHEMICAL ENGINEERING. Vol. 12, 115-166. Gerisher, H. y Tobias, C.W. Ed., John Wiley and Sons, Inc.

Yudi, L. M., Baruzzi, A. M. y Solís, V. M. 1992. COMPETITIVE TRANSFER OF H<sup>+</sup> AND Li<sup>+</sup> IONS THROUGH THE WATER-1,2-DICHLOROETHANE INTERFACE MEDIATED BY 1,10-PHENANTHROLINE. J. ELECTROANAL. CHEM. 328, 153-164.

Yudi, L. M., Santos, E., Baruzzi, A. M. y Solís, V. M. 1994. ERYTHROMYCIN TRANSFER ACROSS THE WATER/1,2-DICHLOROETHANE INTERFACE MODIFIED BY A PHOSPHOLIPID MONOLAYER. J. ELECTROANAL. CHEM. 379, 151-158.

Wiles , M.C., Schiffrin, D.J., Vandernoot, T.J. y Silva, A.F. 1990. EXPERIMENTAL ARTIFACTS ASSOCIATED WITH IMPEDANCE MEASUREMENTS AT LIQUID-LIQUID INTERFACES. J. ELECTROANAL. CHEM. 278, 151-159

*ANEXO.*

## ANEXO.

### REACTIVOS.

Se utilizaron como electrolitos soportes tetrabutilamonio-tetrafenilborato 0.1 M en nitrobenzono (TBATPB, Sigma), cloruro de tetrabutilamonio 0.1 M en agua (TBACl, Sigma), cloruro de litio 0.1 M en el medio acuoso (LiCl, Merck) y cloruro de tetrametilamonio (TMACl, Sigma)  $5 \times 10^{-4}$  M como ion en estudio. Todos los reactivos utilizados fueron grado reactivo y se dispusieron en una celda de vidrio con entradas para cuatro electrodos (ver dispositivo óptimo, capítulo III). Como electrodos de referencia se utilizaron alambres de Ag (Sigma) recubiertos de AgCl. La formación de la capa de AgCl sobre el alambre de Ag se hace de dos maneras: una por depósito químico en una solución que contiene HCl conc., HNO<sub>3</sub> conc. y H<sub>2</sub>O en una relación 1:1:1. La otra manera de hacerlo es por oxidación galvanostática de la Ag en presencia de una solución de 0.1 M de KCl. Los electrodos que sirvieron para imponer el potencial fueron espirales de Pt (Sigma) con una gran superficie, ambos en compartimentos separados, las soluciones acuosas se prepararon con agua desionizada (Milli-Q, Millipore). El montaje de los electrodos se realizó de acuerdo a la figura 5.

## DESCRIPCION TEORICA DEL SISTEMA IDSEI. (Girault y Schiffrin, 1989).

### *Energía de transferencia y potencial interfacial.*

El objetivo de cualquier tratamiento fisicoquímico es relacionar cantidades medibles (variables intensivas o extensivas) para definir las características del sistema estudiado. En el sistema electroquímico compuesto por dos soluciones electrolíticas inmiscibles en contacto, las cantidades medibles son;

- a) Energía de solvatación de sales.
- b) Coeficientes de distribución de sales.
- c) Medidas de potencial y de corrientes eléctricas.

Considerando dos solventes inmiscibles  $\alpha$  y  $\beta$  ambos contienen iones de especie  $i$ ; el trabajo para transferir un ion  $i$  de  $\alpha \Rightarrow \beta$  será igual a la diferencia de los potenciales electroquímicos de la especie  $i$  en cada una de las fases.

$$\Delta G_{Trans}^{\alpha \rightarrow \beta} = \bar{\mu}_i^\beta - \bar{\mu}_i^\alpha \quad (1)$$

El cambio en la interacción de un ion con sus átomos y moléculas vecinas, será llamada la energía química de transferencia. Por tanto, el trabajo para mover una carga de un medio de potencial  $\phi^\alpha$  a otro con potencial  $\phi^\beta$  será llamado trabajo eléctrico de transferencia. De manera tal que el incremento en la energía de Gibbs de transferencia del ion  $i$ ,  $\Delta G_{i,i}^{\alpha \rightarrow \beta}$  puede escribirse como:

$$\Delta G_{i,i}^{\alpha \rightarrow \beta} = \bar{\mu}_i^\beta - \bar{\mu}_i^\alpha = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) + [Z_i F (\phi^\beta - \phi^\alpha)] \quad (2)$$

donde  $\phi^\beta$  y  $\phi^\alpha$  son los potenciales internos de las fases, como se definió anteriormente, en cada fase y su diferencia ( $\phi^\beta - \phi^\alpha$ ) es igual a la diferencia de potenciales Galvani.

### Energía de transferencia iónica

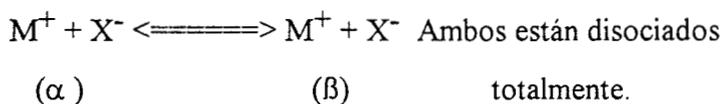
Para expresar los potenciales químicos de un ion  $i$  en una solución es necesario definir, para este sistema, un estado de referencia o un estado estándar. En esta forma es posible describir

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (3)$$

$\mu_i^\circ$  = Potencial químico estándar

$a_i$  = Actividad de la especie  $i$ .

En función de lo anterior, se puede considerar el equilibrio para una sal MX (una hipótesis),



El incremento en la energía libre de Gibbs estándar que representa esta ecuación, y que representa la energía estándar de Gibbs del proceso de transferencia de MX de  $\alpha \Rightarrow \beta$ ,  $\Delta G_{i,MX}^{\circ, \alpha \rightarrow \beta}$ , se puede representar de la siguiente manera;

$$\Delta G_{i,MX}^{\circ, \alpha \rightarrow \beta} = (\mu_{M^+}^{\circ\beta} + \mu_{X^-}^{\circ\beta}) - (\mu_{M^+}^{\circ\alpha} + \mu_{X^-}^{\circ\alpha}) \quad (4)$$

donde  $\Delta G_{i,MX}^{\circ, \alpha \rightarrow \beta}$  es una cantidad termodinámica medible, se puede considerar que  $\Delta G_{i,MX}^{\circ, \alpha \rightarrow \beta}$  representa la diferencia de energía de disolución de sal MX entre  $\alpha$  y  $\beta$ . Separándola para cada ion individual se considera como la suma de las energías estándares de transferencia del catión  $\Delta G_{i,M^+}^{\circ, \alpha \rightarrow \beta}$  y del anión  $\Delta G_{i,X^-}^{\circ, \alpha \rightarrow \beta}$  y se define como sigue;

$$\Delta G_{t, MX}^{o, \alpha \rightarrow \beta} = \Delta G_{t, M^+}^{o, \alpha \rightarrow \beta} + \Delta G_{t, X^-}^{o, \alpha \rightarrow \beta} \quad (5)$$

Entonces, la energía libre de Gibbs estándar iónica quedaría definida por la ecuación 6;

$$\Delta G_{t,i}^{o, \alpha \rightarrow \beta} = \mu_i^{o, \beta} - \mu_i^{o, \alpha} \quad (6)$$

En este caso, la influencia de los solventes en la especie  $i$ , está incluida en el potencial químico estándar  $\mu_i^o$ .

Por otro lado, se pueden considerar energías de transferencia estándar ( $\Delta G^o_t$ ) para valores de diferentes sales, en las que se supone que el valor de  $\Delta G^o_t$  sólo se debe a un ion. Por ejemplo, hipótesis extratermodinámicas que se consideran a continuación.

1.- Suposición basada en la energía constante de solvatación de una especie iónica en diferentes solventes,

$$\Delta G_{\text{trans}}(\text{Rb}^+) = 0 \quad \text{Hipótesis de Pleskov}$$

2.- Suposición basada en la diferencia despreciable de la energía de solvatación entre un ion y su molécula neutra, para estos casos es indispensable que la medida sea accesible para alguno de ellos.

$$\Delta G_{\text{solvatación}}(\text{Ferroceno}) = \Delta G_{\text{solvatación}}(\text{Ferricinio}^+) \quad \text{Hipótesis de Strelow}$$

$$\Delta G_{\text{solva}}(\text{I}_2) = \Delta G_{\text{solva}}(\text{I}_3^-)$$

3.- Suposición basada en la diferencia despreciable de la energía de solvatación entre catión y un anión



Es importante distinguir entre el coeficiente de partición  $P_{MX}^{\alpha\beta}$  y el coeficiente de distribución

$K_{MX}^{\alpha\beta}$  ;

$$K_{MX}^{\alpha\beta} = \frac{a_{\pm MX}^{\beta}}{a_{\pm MX}^{\alpha}} = \sqrt{P_{MX}^{\alpha\beta}} = \sqrt{K_{M^+}^{\alpha\beta} K_{X^-}^{\alpha\beta}} \quad (9)$$

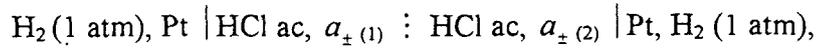
Considerando  $K_i^{\alpha\beta}$  como el coeficiente de distribución del ion  $i$ , expresándolo de la siguiente manera;

$$K_i^{\alpha\beta} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{P,i}^{\alpha,\alpha\rightarrow\beta}}{RT}\right) \quad (10)$$

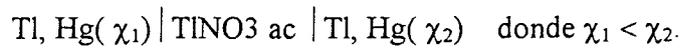
Se han podido definir escalas de  $\Delta G^\circ$  de partición. Sin embargo, se toman en cuenta ciertas consideraciones. Por ejemplo, para el caso de solventes de baja miscibilidad tales como agua/nitrobenceno o agua/1,2-dicloroetano, el  $\Delta G^\circ$  de partición, para algunas especies iónicas, ha mostrado que los iones no están hidratados en la fase orgánica. Esto, sin embargo, no es válido para iones fuertemente hidratados como  $\text{Li}^+$  y  $\text{F}^-$ , donde sus energías de transferencia son más grandes que las de partición.

#### *Celdas de concentración.*

Una celda de concentración consiste en dos medias celdas con electrodos y electrolito idénticos, sólo que las actividades de las especies reactivas son diferentes en los dos electrodos. Las celdas de concentración pueden contener dos electrolitos de diferente concentración, con una interfase líquido/líquido a través de la cual los cationes y los aniones pueden migrar a velocidades desiguales, dando como resultado una separación de la carga iónica y por su puesto una diferencia de potencial a través del contacto líquido, conocido como potencial líquido o de frontera,  $E_c$  ; este tipo de celdas se les clasifica como celdas de concentración con transporte, ilustrada por la celda (Robbins, 1978; Goodisman, 1987)



en el cual  $a_{\pm(1)} < a_{\pm(2)}$ . Las celdas que no involucran transporte de iones a través de fronteras líquidas, y las celdas en las cuales el potencial de contacto líquido se elimina, se les llama celdas de concentración sin transporte. Un ejemplo, de celdas sin transporte, son aquellas que contienen un solo electrolito con dos electrodos de amalgama de fracciones molares desiguales;



*Diferencia de potencial de Galvani.*

La diferencia de potencial de Galvani;  $\phi^\beta - \phi^\alpha$  entre dos fases en equilibrio, no es una cantidad directamente accesible. En el equilibrio termodinámico para una especie  $i$  cargada

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \bar{\mu}_i^\beta$$

desarrollando la condición de equilibrio se tiene

$$\Delta_\alpha^\beta \phi = \phi^\beta - \phi^\alpha = \frac{-1}{Z_i F} \left( \Delta G_{P,i}^{\alpha \rightarrow \beta} + RT \ln \frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha} \right) \quad (11)$$

esta expresión, también puede ser escrita usando el coeficiente de distribución iónica límite ( $K_i^{\alpha\beta}$ ) de acuerdo a la ecuación (10), en este caso la diferencia de potencial de Galvani, se daría por

$$\Delta_{\alpha}^{\beta}\phi = \frac{RT}{Z_i F} \ln \left( K_i^{\alpha\beta} \frac{a_i^{\alpha}}{a_i^{\beta}} \right) \quad (12)$$

Por analogía con la ec. de Nernst, es posible definir, para cada especie iónica, una diferencia del potencial estándar de Galvani.

$$\Delta_{\alpha}^{\beta}\phi_i^{\circ} = \frac{-1}{Z_i F} \Delta G_{p,i}^{\circ, \alpha \rightarrow \beta} = \frac{RT}{Z_i F} \ln K_i^{\alpha\beta} \quad (13)$$

entonces la ecuación (11) se puede escribir

$$\Delta_{\alpha}^{\beta}\phi = \Delta_{\alpha}^{\beta}\phi_i^{\circ} + \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{a_i^{\alpha}}{a_i^{\beta}} \quad (\text{ec. de Nernst para el sistema de dos fases}) \quad (14)$$

#### *Potencial de distribución.*

En el caso de una sal monovalente en equilibrio de partición, la diferencia del potencial de Galvani puede ser calculado del equilibrio electroquímico del catión o del anión.

$$\Delta_{\alpha}^{\beta}\phi = \Delta_{\alpha}^{\beta}\phi_{+}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{+}^{\alpha}}{a_{+}^{\beta}} = \Delta_{\alpha}^{\beta}\phi_{-}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{-}^{\alpha}}{a_{-}^{\beta}} \quad (15)$$

Se puede simplificar usando el concepto de coeficiente de distribución del ión, que se dio en la ecuación (10), de esta manera, puede mostrarse que.

$$\Delta_{\alpha}^{\beta}\phi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{+}^{\alpha\beta}}{K_{-}^{\alpha\beta}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{+}^{\alpha} \gamma_{-}^{\beta}}{\gamma_{+}^{\beta} \gamma_{-}^{\alpha}} \quad (16)$$

Para soluciones diluidas el segundo término de la ecuación (16) es despreciable, por lo tanto, se puede escribir de la siguiente manera

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} \phi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{+}^{\alpha\beta}}{K_{-}^{\alpha\beta}} = \frac{1}{2} (\Delta_{\alpha}^{\beta} \phi_{+}^{\circ} + \Delta_{\alpha}^{\beta} \phi_{-}^{\circ}) \quad (17)$$

El potencial de distribución de una sal MX es una constante que depende sólo de concentraciones bajas de la sal en el solvente  $\alpha$  y  $\beta$ .

### *Equilibrio Donnan*

La diferencia de potencial Donnan está definida como la diferencia de potenciales eléctricos internos ( $\Delta\phi$ ). En el caso especial de dos soluciones electrolíticas inmiscibles en equilibrio, donde un ion no es permeable ocasiona una distribución desigual de cargas. Por su parte, una interfase líquido/líquido donde la membrana no está presente, un equilibrio Donnan es sólo un caso limitante de equilibrio de partición, en este caso uno de los iones tiene una energía diferente de Gibbs de transferencia con respecto a los otros iones. De tal manera que se pueda asumir que un ion en particular no es permeable a la interfase y está presente en una sola fase.

Cuando el sistema está en equilibrio termodinámico la  $\Delta\phi$ , se llama diferencia de potencial Donnan, puede calcularse de la igualdad de los potenciales electroquímicos ( $\bar{\mu}_i$ ) de  $M^{+}$  y  $X^{-}$  entre dos fases, tenemos:

para el catión;

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} \phi = \Delta_{\alpha}^{\beta} \phi_{M^{+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{M^{+}}^{(\alpha)}}{a_{M^{+}}^{(\beta)}} \quad (18)$$

y para el anión tenemos;

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} \phi = \Delta_{\alpha}^{\beta} \phi_{X^{-}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{X^{-}}^{(\alpha)}}{a_{X^{-}}^{(\beta)}} \quad (19)$$

introduciendo el coeficiente de distribución  $K_i^{\alpha\beta}$ ,  $M^{+}$  y  $X^{-}$  tenemos;

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} \phi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{M^{+}}^{\alpha\beta}}{K_{X^{-}}^{\alpha\beta}} + \frac{RT}{2F} \frac{\gamma_{M^{+}}^{(\alpha)} \gamma_{X^{-}}^{(\beta)}}{\gamma_{M^{+}}^{(\beta)} \gamma_{X^{-}}^{(\alpha)}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{M^{+}}^{(\alpha)} C_{X^{-}}^{(\beta)}}{C_{M^{+}}^{(\beta)} C_{X^{-}}^{(\alpha)}} \quad (20)$$

el tercer término puede ser calculado de las condiciones electroneutralidad para ambas fases.

$$c_{M^{+}}^{(\alpha)} = c_{X^{-}}^{(\alpha)} + c_{R^{-}}^{(\alpha)}$$

y

$$c_{M^{+}}^{(\beta)} = c_{X^{-}}^{(\beta)} + c_{R^{-}}^{(\beta)}$$

entonces la ecuación (20) se puede escribir

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} \phi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{M^{+}}^{\alpha\beta}}{K_{X^{-}}^{\alpha\beta}} + \frac{RT}{2F} \frac{\gamma_{M^{+}}^{(\alpha)} \gamma_{X^{-}}^{(\beta)}}{\gamma_{M^{+}}^{(\beta)} \gamma_{X^{-}}^{(\alpha)}} + \frac{RT}{2F} \ln \left[ 1 + \frac{c_{R^{-}}^{(\alpha)}}{c_{X^{-}}^{(\alpha)}} \right] \quad (21)$$

Según esta ecuación, si  $c_{R^{-}}^{(\alpha)} = 0$ , entonces la diferencia de potencial Donnan, llegará a ser una diferencia de potencial de distribución.

### *Unión líquida o potencial de difusión*

La diferencia de potenciales de Galvani relacionada a dos fases en equilibrio termodinámico, unión líquida o potencial de difusión son cantidades fuera del equilibrio. El

origen de tal diferencia de potencial se debe a la diferencia en movilidades iónicas. Indudablemente se puede hablar de un gradiente de actividad iónica, el cual causa la difusión.

La variación del potencial en la interfase  $\alpha$  está definido para una corriente total cero, de tal manera, que se puede expresar en la ecuación siguiente:

$$\text{grad } \phi = -\frac{1}{F} \sum_i \frac{t_i}{Z_i} \text{grad } \mu_i \quad (22)$$

donde  $t_i$  es el número de transporte del ion  $i$ . La unión líquida total es obtenida por integración sobre la interfase;

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} \phi_{diff} = -\frac{1}{F} \sum_i \int_{\alpha}^{\beta} \frac{t_i}{Z_i} d\mu_i \quad (22)$$

Si  $\alpha$  y  $\beta$  son dos soluciones inmiscibles, una posible consideración es definir la interfase como un plano "P" de separación.

En tal caso la ec. (22) puede escribirse

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} \phi_{diff} = -\frac{1}{F} \sum_i \int_{\alpha}^P \frac{t_i}{Z_i} d\mu_i - \frac{1}{F} \sum_i \int_P^{\beta} \frac{t_i}{Z_i} d\mu_i \quad (23)$$

en el primer término tenemos

$$d\mu_i = d \ln a_i^{(\alpha)} \quad (24)$$

y en el segundo término

$$d\mu_i = d \ln a_i^{(\beta)} \quad (25)$$

### *Potencial de Volta y potencial de superficie*

#### a) Potencial de superficie de líquidos moleculares.

En una superficie de un líquido molecular condensado, moléculas de solvente están sujetos a fuerzas de orientación como un resultado de una superficie anisotrópica. Las moléculas del solvente polar, pueden entonces estar preferencialmente orientados en la región superficial, formando lo que comúnmente se conoce como la capa de dipolos superficial. La caída de potencial asociada con esta capa es el potencial superficial " $\chi$ ".

El potencial de superficie puede ser expresado por la ecuación de Helmholtz.

$$X = \sum \frac{N_i P_{i\perp}}{\epsilon} \quad (26)$$

$i$   $\equiv$  es el número de solventes en el líquido.

$N$   $\equiv$  número de moléculas del solvente por unidad de área.

$P_{\perp}$   $\equiv$  componente normal para la interfase del dipolo  $i$ .

$\epsilon$   $\equiv$  constante dieléctrica del medio.

#### *Interfases entre dos líquidos moleculares.*

Si dos líquidos no son idealmente inmiscibles, como es el caso de algunos solventes, existe entonces una región interfacial donde la mezcla de solventes ocurre. En este caso la interfase puede representarse por dos regiones de superficie, que se intermezclan. En cada interfase creada entre líquidos polares, las moléculas del solvente llegan a ser preferencialmente creadas por las fuerzas anisotrópicas. Esto es como un resultado de una orientación preferencial, la caída de potencial se le denominará  $g_{\alpha}^{\beta}(dip)$ .

Para la propuesta del modelamiento de la región interfacial, se considera la contribución dipolar, para la diferencia de potencial Galvani, entonces se puede escribir;

$$g_{\alpha}^{\beta}(dip) = g_{\beta}^{(\alpha)}(dip) - g_{\alpha}^{(\beta)}(dip) \quad (27)$$

Donde  $g_{\alpha}^{(\beta)}(dip)$  y  $g_{\alpha}^{(\beta)}(dip)$  son contribuciones dipolares de  $\beta$  y  $\alpha$  cuando la interfase está formada. La caída de potencial  $g_i^{(j)}$ , de la fase  $i$  cuando se ponen en contacto con la fase  $j$  se relaciona al potencial de superficie  $\chi_i$  de la fase  $i$  por;

$$g_i^{(j)} = \chi_i + \delta \chi_i^{(j)} \quad (28)$$

Donde  $\delta \chi_i^j$  representa la desviación del potencial de superficie por la presencia de la fase  $j$  en la interfase.

Además, la caída de potencial  $g_{\alpha}^{\beta}(dip)$  está dado por;

$$g_{\alpha}^{\beta}(dip) = (\chi_{\beta} - \chi_{\alpha}) + \delta \chi_{\beta}^{(\alpha)} - \delta \chi_{\alpha}^{(\beta)} \quad (29)$$

arreglando la ec. (29)

$$g_{\alpha}^{\beta}(dip) = \Delta_{\alpha}^{\beta} \chi + \Delta_{\alpha}^{\beta} \delta \chi \quad (30)$$

### *Interfase entre dos soluciones electrolíticas.*

En una interfase entre dos soluciones electrolíticas inmiscibles (IDSEI), la diferencia de potencial de Galvani entre las dos fases  $\alpha$  y  $\beta$ ,  $\Delta_{\alpha}^{\beta} \phi$ , puede dividirse en una contribución  $g_{\alpha}^{\beta}(dip)$  sólo de la orientación de las moléculas del solvente y una contribución iónica  $g_{\alpha}^{\beta}(ion)$  asociada con la carga iónica de la interfase,

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} \phi = g_{\alpha}^{\beta}(ion) + g_{\alpha}^{\beta}(dip) \quad (31)$$

De tal manera, que estas últimas aseveraciones, llegamos a decir que la diferencia de potencial de Galvani, se dá entre un potencial Volta y una diferencia de potencial de superficie. Originalmente los cambios de potenciales eléctricos que se generan al imponer los potenciales en las fases, origina cambios en la organización molecular en la interfase, afectando directamente el potencial de superficie. Pero, el hecho de poner en contacto las dos fases se origina un cambio en el potencial de Volta, es decir, que hay una transferencia de carga de una manera natural. Por tal motivo, es importante considerar que dentro de la diferencia de potenciales eléctricos internos, se deben tener en cuenta (ec. 32) estos dos aspectos tan conocidos para otras interfases como; metal/solución , etc...

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} \phi = \Delta_{\alpha}^{\beta} \psi + \Delta_{\alpha}^{\beta} \chi \quad (32)$$

El Jurado designado por la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, aprobó esta Tesis a los veintisiete días del mes de julio de mil novecientos noventa y cinco en la Ciudad de México, Distrito Federal.



Dr. Ignacio González Martínez.



Dr. Alberto Rojas Hernández.



Dra. Elsa Miriam Arce Estrada