

**ESTUDIO ELECTROQUIMICO Y ELECTROCATALITICO
DE COMPLEJOS DE Fe(II)/Fe(III)**

TESIS QUE PRESENTA

✓ LAURA GALICIA LUIS

PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS

OCTUBRE DE 1989

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

✓ DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

ESTE TRABAJO FUE DESARROLLADO EN EL LABORATORIO DE ELECTROQUIMICA DEL
DEPTO. DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
BAJO LA DIRECCION DEL DR. YUNNY MEAS VONG E IGNACIO GONZALEZ
MARTINEZ Y CONTO CON EL APOYO ECONOMICO DE PRONAES (S.E.P.) POR
MEDIO DEL PROYECTO "ELECTROCATALISIS Y PILAS DE COMBUSTIBLE".

INDICE

	Página
INTRODUCCION	1
CAPITULO I	4
ELECTROCATALISIS.	
Generalidades.	
1.1. Objetivo de la Electrocatalisis	4
1.2. Actividad y Selectividad de Reacciones Catalizadas.	5
1.3. Reacción Electrocatalítica.	7
1.4. Velocidad de Reacción Electroquímica.	7
1.5. Efecto de Compensación y Electrocatalisis	10
CAPITULO II	13
ELECTROCATALISIS DE LA REACCION DE OXIGENO	
2.1. Reacción de Reducción de Oxígeno.	14
2.2. Estructura Electrónica de la molécula de Oxígeno.	16
2.3. Modelos de Interacción del Oxígeno con un centro activo	17
- Modelo de Griffith.	
- Modelo de Pauling.	
- Modelo Puente (Yeager).	
2.4. Termodinámica para la Reducción de Oxígeno.	20
CAPITULO III	22
ELECTROCATALISIS CON PARES REDOX	
3.1. Características de los Catalizadores Redox.	23
3.2. Modelo de Interacción M-O ₂ .	24
3.3. Propiedades del par $[\text{FePhen}_3]^{3+}/[\text{FePhen}_3]^{2+}$.	26
CAPITULO IV	28
ESTUDIO DE LA QUIMICA DEL HIERRO EN SOLUCION	
4.1. Hidrólisis del Hierro.	28
4.2. Comportamiento Químico del Hierro en soluciones de Acido Sulfúrico.	31

4.3	Propiedades de 1,10 Fenantrolina (Phen) en Soluciones Acidas.	34
4.4	Comportamiento de los Compuestos Fe-Phen en solución.	38

CAPITULO V

44

DIAGRAMAS DE ZONAS PREDOMINIO (DBZP) Y TIPO POURBAIX PARA LOS SISTEMAS $\text{Fe}'\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}''\text{-Phen}''\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

5.1.1	Generalidades.	44
5.2	Estudio del sistema $\text{Fe-Phen}''\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.	51
5.2.1	Construcción de DBZP para el sistema $\text{Fe}'\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.	52
5.2.1.1	$\text{Fe(II)-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.	52
5.2.1.2	$\text{Fe(III)-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.	56
5.2.1.3	Diagrama Tipo Pourbaix para $\text{Fe(III)-Fe(II)-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.	61
5.2.2	Construcción de DBZP para el sistema $\text{Fe}''\text{-Phen}''\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.	
5.2.2.1	$\text{Fe(II)-Phen}''\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.	63
5.2.2.2	$\text{Fe(III)-Phen}''\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.	71
5.2.2.3	Diagrama tipo Pourbaix para $\text{Fe(III)-Fe(II)-Phen}''\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.	76

CAPITULO VI

83

PARTE EXPERIMENTAL

CAPITULO VII

87

RESULTADOS Y DISCUSION

7.1	Nomenclatura utilizada para describir los sistemas estudiados.	87
7.2	Dominio de Electroactividad de Pt y Au en H_2SO_4 y $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Phen}$ - Cálculo de la Capacitancia de la doble capa por efecto de adsorción de Phen.	88
7.3	Caracterización Electroquímica del sistema A por diferentes técnicas. a) En soluciones desoxigenadas	90
7.3.1	Voltamperometría de Barrido Triangular (VC)	91
7.3.2	Cropotenciometría (CP)	95
7.3.3	Electrodo Disco Rotatorio (EDR)	102

- Ecuación de Levich	
- Cálculo del Coeficiente de Difusión (D)	
- Cálculo de la Constante de Transferencia de Electrones (αn_{α})	
- Cálculo de la Constante de Velocidad de Transferencia de Carga (k^0)	
- Cálculo de la Constante de la reacción química acoplada (K)	
b) En soluciones saturadas de oxígeno	
7.4 Caracterización Electroquímica del Sistema B por diferentes técnicas.	1 2 0
a) En soluciones desoxigenadas	
7.4.1 Voltamperometría de Barrido Triangular (VC)	1 2 0
7.4.2 Cripotenciometría (CP)	1 2 4
7.4.3 Electrodo Disco Rotatorio (EDR)	1 2 5
b) En soluciones saturadas de oxígeno	1 2 8
7.5 Caracterización Electroquímica del Sistema C por diferentes técnicas.	1 3 3
7.5.1 Voltamperometría de Barrido Triangular (VC)	1 3 4
a) En soluciones desoxigenadas	
7.5.2 Cronopotenciometría (CP)	1 3 7
7.5.3 Electrodo Disco Rotatorio (EDR)	1 4 0
b) En soluciones saturadas de oxígeno	1 4 2
7.6 Caracterización Electroquímica del Sistema D por diferente técnicas.	1 5 0
a) En soluciones desoxigenadas	
7.6.1 Voltamperometría de Barrido Triangular (VC)	1 5 0
7.6.2 Cripotenciometría (CP)	1 5 2
7.6.3 Electrodo Disco Rotatorio (EDR)	1 5 5
b) En soluciones saturadas de oxígeno	1 5 6
 CAPITULO VIII	 1 6 2
DISCUSION Y CONCLUSIONES GENERALES	
BIBLIOGRAFIA.	1 6 5

INTRODUCCION

Entre las reacciones electroquímicas de mayor impacto tecnológico, aparece la reducción del oxígeno. Esta reducción se lleva a cabo, por ejemplo en el cátodo de la pila de combustible.

Su interés reside también en que podría utilizarse en los procesos de electrólisis, como en la producción de cloro-sosa, para reducir el voltaje de la celda. Esta reacción de velocidad lenta, ha sido objeto de muchas investigaciones.

La eficiencia energética de una celda de electrólisis y/o de un generador electroquímico de energía, depende de la cinética de las reacciones que se llevan a cabo en los electrodos. Una manera para aumentar la velocidad de estas reacciones es utilizar electrocatalizadores.

El efecto electrocatalítico puede ser obtenido por:

- modificación del material que constituye el electrodo
- modificación de la superficie del electrodo
- modificación de la interfase electrodo-electrolito
- modificación del electrolito.

Se han propuesto como electrocatalizadores: metales nobles del grupo del Pt dispersados en grafito⁽³¹⁾, aleaciones⁽²⁸⁾, óxidos metálicos⁽²⁹⁾, perovskitas⁽³⁰⁾, electrodos modificados por adátomos^(35,36), ftalocianinas o porfirinas⁽⁴¹⁻⁴⁴⁾ adsorbidas y más recientemente complejos metálicos con propiedades redox que catalicen las reacciones en solución..

Inicialmente, se ha desarrollado, en el campo de la Electroquímica Orgánica⁽¹⁸²⁾, la utilización de pares redox para catalizar la reacción de interés. Sin embargo, el uso de pares redox catalíticos no ha sido muy estudiados en Electroquímica Inorgánica.

Particularmente para la reacción de reducción de oxígeno, las investigaciones al respecto son muy escasas.

Además estos pares redox para que puedan ser utilizados tecnológicamente, deben reunir los siguientes requisitos:

- un potencial de equilibrio lo más positivo posible, es decir, inferior y próximo al potencial termodinámico del oxígeno
- una velocidad rápida de reducción química del oxígeno
- y una velocidad de reducción electroquímica rápida.

El problema de utilizar estos pares redox reside en que por lo general son complejos de metales de transición que pueden formar o disociarse en diversas especies químicas, según las condiciones experimentales, este hecho dificulta su estudio.

El propósito de este trabajo es contribuir al estudio de estos pares redox catalizadores, enfocando este efecto hacia la reacción de reducción de oxígeno^(32-33,135), y se basa en la hipótesis que puede existir un par redox que cumpla con las características señaladas anteriormente.

Los pares redox seleccionados para este trabajo son complejos de Fe(III) y Fe(II) con 1,10 fenantrolina en ácido sulfúrico. Estos pares se caracterizan por que pueden presentar potenciales redox superiores a los del par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Después de una amplia revisión bibliográfica sobre los conceptos de electrocatálisis (capítulo I), reacción de reducción de oxígeno (capítulo II), electrocatálisis de pares redox (capítulo III), estudio de la química de la solución (capítulo IV), en el capítulo V se presenta una nueva metodología para el estudio fisicoquímico de la estabilidad de los pares redox en los electrolitos lo que constituye una de las aportaciones interesantes de este tesis al conocimiento de la electroquímica. Esta metodología propone la construcción de diagramas existencia predominio de especies químicas.

En base a estos diagramas se seleccionan las condiciones experimentales para llevar a cabo los estudios de la cinética de oxido-reducción para los complejos de Fe-Phen en medio de ácido sulfúrico y su comportamiento electrocatalítico sobre la reacción de reducción del oxígeno (capítulo VII).

El estudio experimental está basado en técnicas electroquímicas no estacionarias (Voltamperometría y Cronopotenciometría) y estacionarias (Electrodo Disco Rotatorio). La utilización de cronopotenciometría en el estudio del mecanismo de las reacciones catalíticas, es una metodología poco utilizada en la literatura.

CAPITULO I

ELECTROCATALISIS

1.- GENERALIDADES.

El término electrocatálisis⁽¹⁾ se empezó a utilizar por el año de 1963 para correlacionar las características cinéticas de la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre diferentes electrodos metálicos con parámetros fisicoquímicos relacionados con la interfase electrodo-electrolito, tales como las energías de enlace H-Metal y la entalpía de sublimación del metal⁽²⁾.

El concepto de electrocatálisis se aplica al estudio de aquellas reacciones electroquímicas que requieren para proseguir a velocidad razonable, una quimisorción disociativa inicial o un paso de reordenamiento que implique la participación de la superficie del electrodo. La electrocatálisis está estrechamente relacionada con la catálisis heterogénea. Sin embargo, existen diferencias entre éstas dos disciplinas; en primer lugar en Electrocatálisis se puede variar la energía de activación de la reacción modificando el potencial de la interfase electrodo-solución; en segundo lugar, participan fenómenos de transferencia de carga, que ocurren asistidos por la diferencia de potencial en la región de la interfase correspondiente^(3,4).

1.1.-OBJETIVOS DE ELECTROCATALISIS.-Son similares a los de la catálisis, ya que las dos disciplinas están estrechamente relacionadas con la Ciencia de las Superficies, que es una parte de la denominada Ciencia de Materiales. La Electrocatálisis se interesa por el conocimiento de la dinámica de los pasos elementales de la reacción en la superficie activa a nivel atómico y las relaciones entre la estructura y la composición superficial del electrocatalizador con las características cinéticas de la reacción electrocatalítica. Por esto es importante relacionar la información de datos electroquímicos con mediciones de propiedades de la superficie obtenidas mediante otras técnicas experimentales⁽⁵⁾.

Los modelos desarrollados para el estudio de superficies destacan la importancia de las irregularidades superficiales y la influencia de las impurezas o aditivos agregados a la superficie, en el control de la velocidad de los procesos catalíticos y electrocatalíticos, así como, en la distribución de los productos de la reacción superficial. En este sentido interesa: 1) investigar reacciones conocidas en escala atómica, 2) profundizar los fenómenos de activación y desactivación de electrocatalizadores y la acción de venenos catalíticos, 3) diseñar nuevos electrocatalizadores tratando de reemplazar y superar las características de los metales nobles en especial los del grupo del Pt.

Desde un punto de vista aplicativo es necesario profundizar en el conocimiento de los procesos electrocatalíticos⁽³⁾ puesto que forman parte de una tecnología que es importante en los siguientes aspectos:

- a) conversión directa de energía por vía electroquímica, superando las limitaciones de las máquinas térmicas.
- b) desarrollo de nuevos almacenadores de energía
- c) nuevos métodos para la producción de sustancias, que sustituyan a los métodos térmicos tradicionales, que por lo general son altamente contaminantes.
- d) desarrollo de dispositivos para la eliminación de sustancias contaminantes (H_2S , SO_2 , CO_2 , CO , etc).

1.2.-ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE REACCIONES CATALIZADAS

En catálisis heterogénea, la actividad de un catalizador se mide por la velocidad específica de la reacción heterogénea, expresada en cantidad de producto formado por unidad de tiempo y por unidad de masa activa del catalizador⁽⁶⁾. Un proceso catalítico puede conducir a la formación de varios productos, a través de caminos de reacción paralelos o sucesivos. Para un determinado producto la selectividad del proceso se expresa porcentualmente por la relación entre las cantidades de un determinado producto y la suma de las cantidades de los productos formados.

La actividad superficial de un catalizador está vinculada con la densidad de estados superficiales en el nivel de Fermi^(7,8). Esta correlación se puede evaluar cualitativamente a través de la dependencia semiempírica de la densidad de corriente de intercambio (i_0) para una determinada reacción.

La actividad superficial de los electrocatalizadores es función del tiempo, pues la superficie activa actúa en forma dinámica durante el proceso electrocatalítico. Algunos métodos ópticos aplicados *in situ*, ponen en evidencia fenómenos de envejecimiento y rejuvenecimiento de la superficie, que se correlacionan satisfactoriamente con las respuestas electroquímicas obtenidas por métodos estacionarios o no estacionarios.

Es evidente que el conocimiento de la actividad superficial es de gran importancia, pero ésta depende de una gran cantidad de variables que, a veces, son difíciles de controlar. Por ejemplo en la reacción de electroreducción de oxígeno sobre aleaciones, se ha encontrado que la composición y propiedades de la superficie del electrocatalizador no corresponde con la composición masiva de la misma⁽⁹⁾. El comportamiento dinámico del electrocatalizador durante la reacción dificulta la evaluación de la energía de enlace promedio de la especie adsorbida.

De los fenómenos que influyen en la actividad superficial del electrocatalizador pueden distinguirse los siguientes:

- 1) características intrínsecas de la estructura del electrodo
- 2) Adsorción de moléculas
- 3) cambio de estructura de la doble capa asociada con la modificación de la estructura de la interfase del electrocatalizador
- 4) reordenamiento superficial de las especies adsorbidas
- 5) fenómenos de reconstrucción de la superficie del electrocatalizador
- 6) posible aparición de estructuras peroxídicas
- 7) existencia de fenómenos de desproporción superficial de un intermediario electroadsorbido ($2M(O) = MO_2 + M$)
- 8) fenómenos de difusión superficial.

Estas contribuciones se manifiestan en forma total o parcial aislada o simultánea. La evaluación independiente de estas contribuciones es posible en algunos casos, mediante la selección del método experimental adecuado.

1.3.-REACCION ELECTROCATALITICA.- Las reacciones que tienen lugar en la interfase electroquímica se pueden clasificar de acuerdo con las características del proceso de transferencia de carga involucrado⁽³⁾. Por ejemplo, en las reacciones globales se distinguen:

- i) reacciones de oxidación-reducción de especies en solución sobre electrodos inertes.
- ii) reacciones redox con participación directa del material de electrodo.
- iii) reacciones redox con modificación de la fase electrodo, tal es el caso de los electrodos de amalgama.
- iv) reacciones de electrooxidación con participación del solvente.
- v) reacciones con producción o consumo de una fase gaseosa.

1.4.-VELOCIDAD DE REACCION ELECTROQUIMICA

Sea una reacción simple, donde las especies se encuentran en solución



esta reacción se caracteriza por un flujo de electrones a través de la interfase electrodo-solución en cantidades equivalentes a la velocidad de transformación de O en R. La expresión de velocidad se da en términos de la corriente (I). Para ello se multiplica por el número de electrones intercambiados por mol de sustancia que reacciona (nF). La expresión para la reacción de electroreducción (I_c) es:

$$I_c = nF \frac{dC_O}{dt} = - \frac{d(nFC_O)}{dt} \quad (1.1)$$

para la electrooxidación

$$I_o = AnFK_R C_R = d \frac{(AnFn)}{dt} R \quad (1.2)$$

La corriente neta es :

$$I = I_c - I_o = AnF(k'_o C_o - k'_r C_r) \quad (1.3)$$

k'_o , k'_r son constantes cinéticas que son función del potencial aplicado al electrodo. Ya que la velocidad de reacción electroquímica depende de la extensión de la interfase conviene para fines de comparación expresarla por unidad de area del electrodo (A), es decir, en densidad de corriente (i).

$$i = i_c - i_a = nF(k'_o C_o - k'_r C_r) \quad \text{donde } [i] = A/cm^2 \quad (1.4)$$

La ecuación de velocidad para un proceso electrocatalítico representado por la ecuación anterior, contiene el producto de 2 términos, uno que involucra las contribuciones químicas y otro específico del proceso electrocatalítico, que comprende contribuciones eléctricas. Así la expresión de la velocidad para un proceso catódico (por ejemplo para la descarga de hidrógeno)⁽⁹⁻¹²⁾.

$$i_c = nFC_1^s k_c \exp(\alpha F \Delta E / RT) \quad (1.5)$$

donde F es la constante de Faraday, R la constante de los gases, i_c densidad de corriente del proceso catalítico, n el número de electrones transferidos durante la reacción electroquímica, C_1^s concentración de la especie electroactiva, α coeficiente que indica la fracción de campo eléctrico que favorece la reacción de de electroreducción, ΔE diferencia de potencial en la interfase metal/solución y k_c constante cinética, que tiene la siguiente expresión:

$$k_c = \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G^{0*} / RT) \quad (1.6)$$

ΔG^{0*} energía libre de activación referida al estado estandar, k constante de Boltzman, h constante de Planck, T temperatura absoluta; ΔE contiene contribuciones debidas a dipolos ($\Delta\chi$) y debidas a cargas netas que estructuran la doble capa eléctrica ($\Delta\Psi$).

$$\Delta E = \Delta\Psi + \Delta\chi \quad (1.7)$$

Aplicando la teoría de interacciones eléctricas

$$\Delta E = \frac{4\pi q^M}{\epsilon} + \frac{4\pi N\mu}{\epsilon} \quad (1.8)$$

q^M es la carga del electrodo, μ es el momento dipolar de las moléculas del solvente en la doble capa eléctrica. Cuando $q^M=0$ se obtiene el potencial de carga nula (E_z)

$$i_c = nFC_i^S K_c \exp\left|\frac{(1-\alpha)FE_z}{RT}\right| \exp\left|-\frac{\alpha F(\Delta E - \Delta E_z)}{RT}\right| \quad (1.9)$$

esta ecuación señala que la velocidad de la reacción electrocatalítica depende del término químico del electrocatalizador $g(q)$, dado que E_z es una propiedad intrínseca del mismo y el otro $g(eq)$, expresa la contribución electroquímica y también depende de la naturaleza del electrocatalizador, es decir

$$i_c = g(q) \cdot g(eq) \quad (1.10)$$

Por lo tanto en la electrocatálisis la velocidad del proceso es regulado a través de los parámetros cinéticos que aparecen en la catálisis heterogénea y adicionalmente mediante el potencial eléctrico. La modificación de estas dos variables hace que la velocidad a temperatura constante se modifique en varios ordenes de magnitud. Por ejemplo si el espesor de la interfase electrodo/solución es del orden de 10^{-7} cm y el potencial aplicado es de 1V, la energía acumulada en una región es del orden de 10^7 V/cm, o su equivalente que es del orden de 10^8 Kcal/cm. Esta energía contribuye a la activación del proceso electroquímico de manera más eficaz que la temperatura en la energía de activación en una reacción térmica. La reacción

electrocatalítica se puede desarrollar con alto rendimiento a temperaturas más bajas que las reacciones térmicas comparando su ajuste energético a través del potencial.

1.5.-EFECTO DE COMPENSACION Y ELECTROCATALISIS

Cuando se estudia una reacción bajo diferentes condiciones, la variación del término pre-exponencial en la ecuación de velocidad de Arrhenius tiende a compensar los cambios de energía de activación. Esto se llama efecto de compensación⁽¹³⁾. En electrocatálisis el efecto de compensación es muy común, cuando se estudia la variación de la velocidad de la reacción con la naturaleza del sustrato. Se distinguen dos tipos de correlación entre la velocidad de una reacción electrocatalítica y las propiedades del sustrato⁽¹⁴⁾

1) los que relacionan la velocidad de la reacción a potencial constante con parámetros característicos del sustrato cuya influencia se admite sobre la reacción catalítica, por ejemplo, % de carácter d del metal o la entalpía de sublimación^(16,17).

2) los que relacionan la velocidad de reacción con el calor de adsorción de intermediarios o la energía de activación con calor de adsorción de intermediarios. Este segundo tipo de correlación intenta comparar las velocidades de reacción obtenidas con una relación teórica^(14,18-20).

En electrocatálisis las teorías conducen a la obtención de una ecuación matemática para la velocidad de reacción que se pueden agrupar en aquellas que consideran una reacción adiabática con un estado activado cuya vida media es mayor que la relación kT/h , y las que consideran una reacción adiabática con vida media del complejo activado mucho menor que kT/h .

Las primeras ecuaciones de velocidad para procesos electrocatalíticos, basadas en consideraciones adiabáticas, fueron desarrolladas por Eyring⁽⁹⁾ y aplicadas por Horiuti y Polanyi⁽²¹⁾ y Bockris⁽²²⁾ a la transferencia de protones. Las ecuaciones para una reacción no adiabática fueron deducidas por Marcus⁽²³⁾ para reacciones redox y por Dogonadze y Levich⁽²⁴⁾ para transferencia de

protones. Para una reacción con transferencia de carga, ambos modelos predicen una ecuación de velocidad electrocatalítica del tipo:

$$i = nF(\Pi_1^n C_1^s) \tau \gamma \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\beta \Delta G_{ad}}{RT}\right) \quad (1.11)$$

γ es una constante que depende del valor de la energía de desorción de la especie adsorbida, τ es el coeficiente de transmisión, cuyo valor depende del modelo utilizado.

Si el producto de la etapa determinante de la velocidad se adsorbe, β es equivalente al factor de simetría para la reacción catalítica; si el reactivo se adsorbe, β se reemplaza por $1-\beta$. Los valores de ΔG_{ad}^0 no se pueden obtener experimentalmente. Su valor se obtiene en base a correlaciones con los valores de la entalpía de adsorción (ΔH_{ad}) medidos o calculados. Los cambios entrópicos de ΔS^* y ΔS_{ad} se incluyen en el factor pre-exponencial. Si bien no es posible evaluar experimentalmente al efecto de compensación, se ha hecho una estimación de su magnitud, para cada modelo teórico, concluyéndose que los efectos de doble capa y la disponibilidad de electrones no son lo suficientemente grandes para atribuirles el efecto de compensación.

1.6.-PRINCIPIOS BASICOS DE LOS MODELOS TEORICOS

La energía libre de activación tiene significado diferente según el modelo considerado. En la simplificación que Bockris hizo al modelo de Eyring; la ΔG^* se determina del gráfico energía potencial versus camino de reacción para el enlace que se rompe y el que se forma.

En el modelo de Dogonadze-Levich, la ΔG^* depende de la reorganización de las moléculas del solvente y se puede producir superando la barrera de energía o a través de la transición global del sistema por efecto túnel. Ambos gráficos determinan la barrera de energía para la cual se calcula la probabilidad de transición cuántica.

El coeficiente de transición (τ) depende también del modelo utilizado. En general se considera que tiene dos contribuciones expresadas por la magnitud κ y τ' . El coeficiente de transición (κ) es

una medida de la adiabaticidad de la reacción, o sea la superposición de términos de energía electrónica para reactivos y productos en la etapa determinante de la velocidad. Para un proceso adiabático, la teoría de Eyring establece que $k=1$ y $\tau=\tau'$. En ambos modelos τ' se toma como la unidad, si el movimiento del reactivo a lo largo de la coordenada de reacción es enteramente clásico. Si hay efecto túnel $\tau' \gg 1$. Para partículas ligeras y barreras bajas y delgadas la probabilidad de que ocurra una transición cuántica es alta.

El factor de frecuencia ($\nu=kT/h$) en la teoría de Eyring, es la frecuencia con la que el enlace que se rompe. En la teoría de Dogonadze-Levich, $\nu=10^{11}/2\pi$, es la frecuencia de las translaciones impedidas de las moléculas del solvente. ν en esta teoría se relaciona con la frecuencia de energía cuya frecuencia es la de propagación de una onda de polarización en el medio, que es igual a la frecuencia de las translaciones impedidas de las moléculas del solvente.

El término ΠC_1^s representa el producto de actividades de los reactivos elevados a sus ordenes de reacción. En la teoría de Eyring los electrones no se consideran como reactantes, ellos surgen espontáneamente del nivel de Fermi, con una actividad unitaria. En la teoría de Dogonadze-Levich los electrones se describen por el modelo del gas de electrones, en el que el metal se representa mediante el número de electrones por unidad de volumen con energía U y $U+dU$, o sea, la densidad de estados multiplicada por la distribución de Fermi.

$$f(U)n(U)=\left(\frac{2mkT}{4\pi^2h^2}\right)^{3/2} U^{1/2} \left[1 + \exp \frac{U-U_F}{kT}\right]^{-1} \quad (1.12)$$

Esta expresión multiplicada por la concentración de reactivo, el espesor de la capa de reacción y el término de Boltzman para U y $U+dU$ integrada en todo el ámbito de energías, se considera que representa la velocidad de la reacción total.

CAPITULO II

ELECTROCATALISIS DE LA REACCION DE OXIGENO

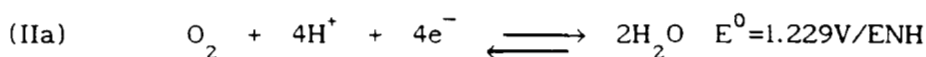
Uno de los retos en electrocatálisis lo constituye la reducción y generación de oxígeno, en soluciones acuosas a bajas y moderadas temperaturas. A pesar de que desde hace muchos años se han buscado catalizadores eficientes para esta reacción, el sobrepotencial de activación para la reducción de oxígeno varía entre -0.3 a $-0.45V$ aplicando densidades de corriente apropiadas⁽²⁵⁾.

Existe un gran interés en estudiar la reducción electroquímica de oxígeno, debido al desarrollo que han tenido las celdas a combustible y las baterías metal-aire⁽²⁶⁾. Un componente importante de estos sistemas es el electrodo de oxígeno. El cátodo de O_2 presenta el problema de la reducción lenta del oxígeno, esto conduce a pérdidas en la tensión de la celda e impone restricciones en las densidades de potencia^(14,25). Como el objetivo de las celdas a combustible y las baterías metal-aire es la conversión de energía, éstas deben tener la mayor eficiencia energética posible. Si esto se aplica a la reducción de oxígeno, significa que debe efectuarse vía 4 electrones para dar H_2O y con una velocidad aceptable.

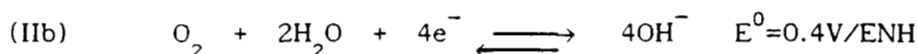
Para lograrlo se han utilizado electrodos de metales del grupo del platino con áreas superficiales grandes pero por lo general tienen vida limitada⁽²⁷⁾. Por esta razón se desarrollan investigaciones encaminadas hacia la búsqueda de nuevos materiales (aleaciones⁽²⁸⁾, óxidos metálicos⁽²⁹⁾, perovskitas⁽³⁰⁾, metales dispersos⁽³¹⁾, pares redox^(32,34) etc.) que sustituyan a los electrodos que se utilizan actualmente y que su costo sea menor, además, también se estudia la manera de mejorar a los electrodos que actualmente se utilizan (modificándolos superficialmente con adátomos^(35,36), o con ftalocianinas⁽³⁷⁻³⁸⁾ y porfirinas metálicas⁽⁴⁰⁻⁴⁴⁾ adsorbidas, etc.).

2.1.-REACCION DE REDUCCION DE OXIGENO.

El electrodo de O_2 tiene un papel importante en las celdas a combustible^(3,25,46) que emplean cátodos de O_2 y en la corrosión de metales en medios acuosos aereados, donde la reducción de oxígeno es complementaria a la disolución del metal. El electrodo de O_2 funciona tanto en medio ácido como alcalino, aunque la velocidad de la reacción depende del pH de la solución. Uno de los mecanismos propuestos en la literatura se presenta en seguida. La reacción global en medio ácido es:

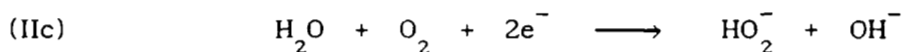


en medio alcalino:



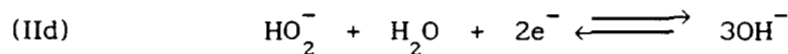
Utilizando un electrocatalizador, el valor del potencial de la reacción de reducción de oxígeno es mayor entre 0.1 a 0.2V, que el reportado en las ecuaciones 1 y la⁽³⁾. El mecanismo de estas reacciones es complejo e involucra un intermediario tipo peróxido.

En medio alcalino:

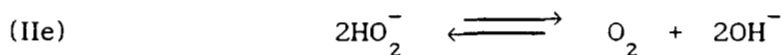


esta reacción es la responsable de la disminución del potencial a circuito abierto, y en consecuencia de la eficiencia de la reacción electrocatalítica global.

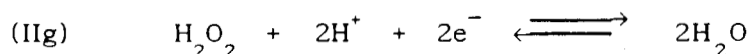
La mayoría de los electrocatalizadores puede seguir reduciendo al HO_2^- , por vía electroquímica



o por descomposición química



En medio ácido se presenta una secuencia similar, ésta sería:



Para mejorar la cinética de reducción de oxígeno y el potencial global de la celda a combustible O_2-H_2 , se proponen tres caminos^(3,24).

- 1.- incrementar la velocidad de electroreducción de HO_2^- , (II d).
- 2.-aumentar la velocidad de descomposición química de HO_2^- que regenera O_2 , ecuación (II e).
- 3.-reducción directa del oxígeno, evitando la formación del intermediario HO_2^- , usando electrocatalizadores capaces de provocar una disociación en la molécula de O_2 .

Para realizar una investigación en cualquier dirección arriba citada es necesario conocer a fondo el comportamiento de la molécula de oxígeno y en particular de su estructura electrónica.

2.2.-ESTRUCTURA ELECTRONICA DE LA MOLECULA DE OXIGENO

Para describir a la molécula de oxígeno se puede utilizar los diagramas de orbitales moleculares^(47,48).

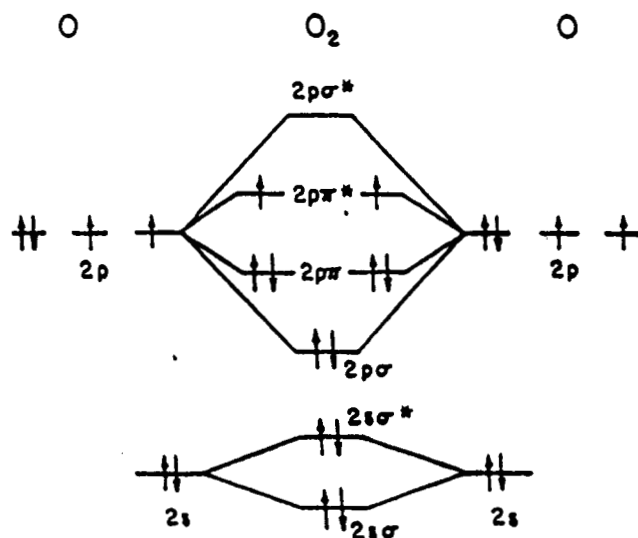


Figura 1. Diagrama de OM para O_2 .

En la molécula existen 2 electrones desapareados en orbitales π^* (antienlazantes) doblemente degenerados. De acuerdo a la regla de Hund en estado fundamental el O_2 tiene un estado de triplete $^3\Sigma_g$. En reacciones químicas donde el oxígeno toma parte, es necesario considerar el primer estado excitado de la molécula de $^1\Delta$, en el cual los dos electrones de Π_g^* ocupan el mismo orbital y tienen spines antiparalelos. El orden de enlace formal es el mismo que el estado fundamental (triplete). Pero la densidad electrónica se distribuye de forma no uniforme ya que un plano de interacción Π tiene dos electrones y el otro cuatro electrones.

La adición de un electrón a una molécula de O_2 produce una ocupación de los orbitales antienlazantes lo que provoca una disminución en el orden de enlace O-O. Esto hace que la distancia entre los átomos aumente y disminuya la frecuencia de vibración del enlace. El exceso de electrones de enlace con respecto a los de antienlace según el diagrama (Figura 1) es de cuatro, de modo que la energía de enlace de la molécula de O_2 es mayor que la correspondiente a un enlace simple. El calor de disociación para el O_2 es de 118 Kcal/mol y para el enlace O-O en el H_2O_2 es de 35 Kcal/mol.

TABLA 2.1.- Propiedades del O_2 en distintos estados de reducción⁽⁴⁸⁾.

	O_2	O_2^-	$O_2^{=}$	$2O^-$
Orden de enlace	2	1.5	1.0	0
distancia O-O (Å)	1.21	1.33	1.49	-
ν_{O_2} (cm ⁻¹)	1580	1097	802	-

La distancia O-O aumenta cuando se adicionan electrones a la molécula, esto hace que la diferencia entre los electrones de enlace con respecto a los de antienlace disminuya hasta hacerse cero y se produce la disociación de la molécula de O_2 . Las configuraciones de spin para los electrones en los orbitales Π_g^* corresponden a estados excitados de O_2 y son estados singuletes con espines antiparalelos.

El principio de conservación de spin limita los tipos de reacción en las cuales puede participar la molécula de $O_2^{(45)}$. De modo que el O_2

en estado fundamental actúa como oxidante homolítico (de un electrón). y no como un oxidante heterolítico (de 2 ó 4 electrones). Hay evidencias que en muchas reacciones químicas está involucrado el O_2 en estado de singulete (excitado)⁽³⁾. Sin embargo, en reacciones electroquímicas, la situación no es clara.

2.3.-MODELOS DE INTERACCION DEL OXIGENO CON UN CENTRO ACTIVO

La reducción del oxígeno en soluciones acuosas requiere una fuerte interacción de la molécula de O_2 con un centro activo en la superficie del electrodo para que la reacción proceda a velocidad razonable. Se han propuesto tres modelos para ilustrar la naturaleza de esta interacción.

MODELO DE GRIFFITH⁽⁵⁰⁾.- Describe una interacción lateral de la molécula de O_2 con un centro activo. En este modelo los orbitales π y π^* de la molécula tienen la simetría apropiada para interaccionar con los orbitales s,p y d del metal o centro activo.



Figura 2

MODELO DE PAULING⁽⁵¹⁾ -La interacción de O_2 con el metal se produce a través de un solo átomo de oxígeno de la molécula formando un ángulo M-O-O de aproximadamente 120° . Este tipo de estructura se ha verificado mediante estudios cristalográficos de aductos de oxígeno en complejos de metales de transición⁽⁴⁸⁾. En este modelo los orbitales π^* de la molécula de O_2 interacciona con los orbitales d_{z^2} del metal de transición, produciendo una transferencia de densidad de carga del $M \rightarrow O_2$.

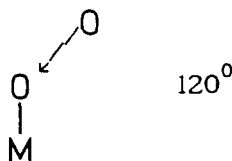


Figura 3

MODELO PUENTE.-Este es una variante del modelo de Pauling, y fue propuesto por Yeager ⁽⁵²⁾. El modelo explica la interacción que existe entre el oxígeno y los complejos metálicos, algo que el modelo de Pauling no hace, ya que los orbitales que interaccionan no poseen la simetría adecuada.

a.-INTERACCION PUENTE TIPO CIS

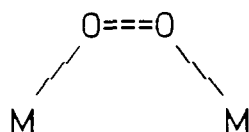


Figura 4

b.-INTERACCION PUENTE TIPO TRANS EN COMPLEJOS METALICOS

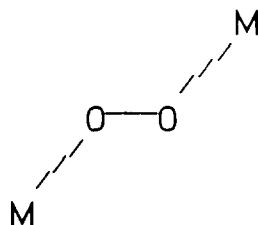


Figura 5

Dependiendo del tipo de interacción de la molécula de oxígeno con la superficie, centro o centros activos, que en estos casos se representa con M, la electroreducción del oxígeno puede seguir tres rutas diferentes ^(25,52), que se representan en el siguiente esquema:

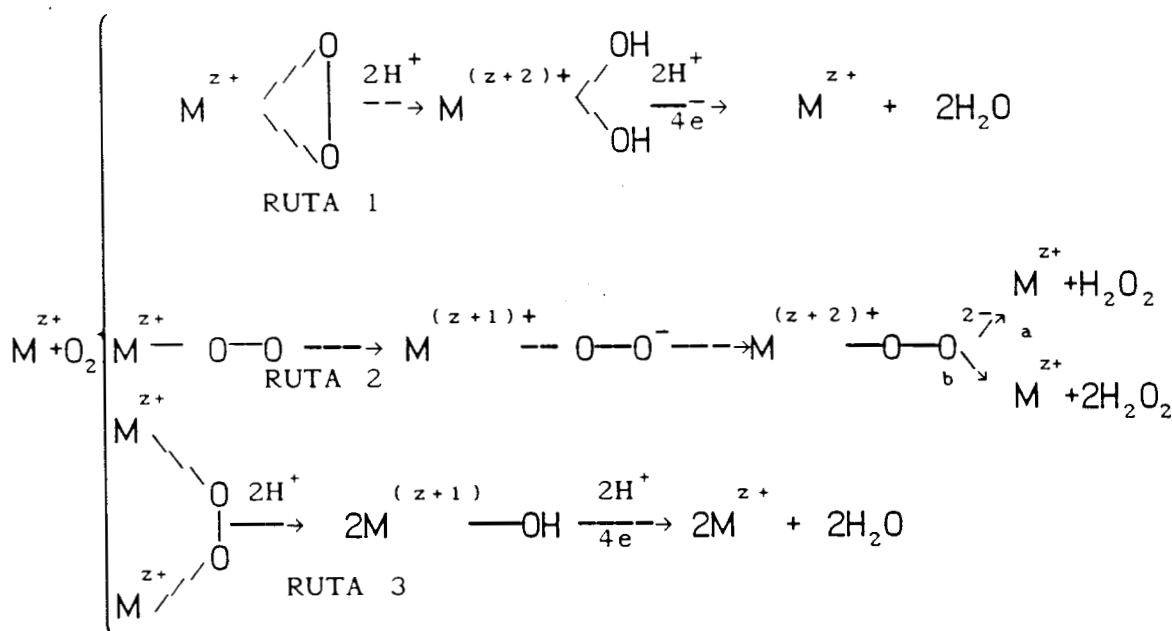


Figura 6

Por la ruta 1 se obtienen complejos organometálicos tipo Vaska (55,56) pero este tipo de compuestos no tienen propiedades electrocatalíticas para la reducción de oxígeno. Sin embargo, es probable que una estructura tipo Pauling sea precursora en la reducción electroquímica del O_2 sobre la mayoría de los materiales de electrodo y que la adsorción de O_2 sobre un sitio activo ocurra con transferencia de densidad electrónica del metal al oxígeno para dar estados parecidos a superóxidos o peróxidos (57,58).

En el caso de complejos de transición la unión con O_2 hace posible la formación de especies O_2^- u O_2^{2-} , con cambios en el estado de oxidación del metal de II a III (57,58).

El aumento en el estado de oxidación del metal acompañado de una reducción parcial de O_2 corresponde al concepto de electrocatalisis redox propuesto por Beck (62-64). La posterior reducción del superóxido (O_2^- o HO_2^-) involucra la probable ruptura de unión $\text{O} \text{---} \text{O}$; previa la formación de los radicales libres $\text{O}^\cdot$ o $\text{HO}^\cdot$ (ruta 2b). Sin embargo, es poco probable que estos radicales se formen a velocidades suficientemente grandes a los potenciales de operación de un cátodo de

oxígeno⁽⁴⁹⁾. Pero por otro lado existen evidencias experimentales que demuestran que la reacción 2a ocurre, ya que se han detectado peróxidos de hidrógeno en solución en la mayoría de los materiales de electrodo. Por ejemplo: con superficies como grafito, óxido de níquel litiado y algunos complejos macrocíclicos de metales de transición adsorbidos sobre grafito^(59,60,61), se detectan cantidades apreciables de peróxidos en solución y bajo condiciones de circuito abierto, el potencial obedece la Ley de Nernst en medio alcalino, lo que indica que el par O_2/HO_2^- se comporta en forma reversible⁽⁵⁹⁾. La presencia de peróxidos en la celda a combustible no es desable ya que se establecen potenciales de operación menos favorables.

El mecanismo, conduce a la ruptura del enlace $O-O$ a través de la formación de un puente. Este mecanismo puede tener importancia en superficies donde los átomos de un metal de transición están separados por una distancia adecuada. Este mecanismo ha sido demostrado utilizando porfirinas soportadas cuyos centros metálicos están separados una distancia adecuada para formar un puente de $O-O$. Collman et al⁽⁶⁶⁾ reportaron este tipo de ruptura para la unión $O-O$. Para este caso la interacción puente sería de tipo trans, la cual se produce cuando los orbitales de oxígeno y complejo metálico tienen la simetría adecuada.

2.4.-TERMODINAMICA PARA LA ELECTROREDUCCION DE O_2 .

En las figuras 7 y 8 se ilustran las energías libres para las distintas especies químicas que se pueden formar durante la reducción del oxígeno⁽⁶⁸⁾. Estas gráficas fueron obtenidas de acuerdo a la información reunida por Yeager^(52,69) y basadas en los potenciales de oxidación recopilados por Latimer⁽⁷⁰⁾. En estos diagramas podemos ver la inconveniencia de que en el cátodo de la celda de combustible el oxígeno se reduzca solamente a H_2O_2 o $HO_2^\cdot$ con la participación de dos electrones. Debido a este proceso se pierde aproximadamente la mitad del poder oxidante del O_2 que es máximo cuando se reduce vía 4 electrones.

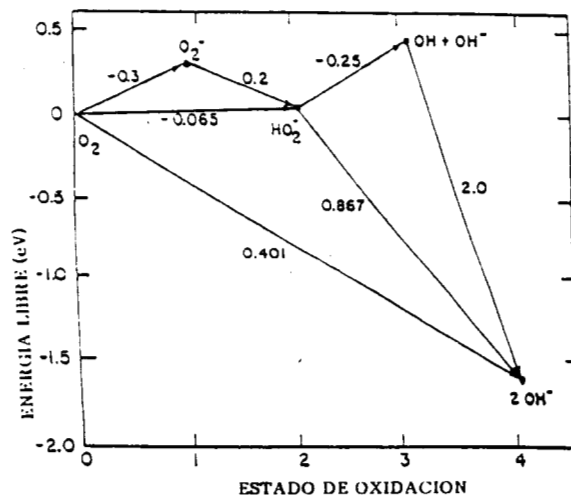
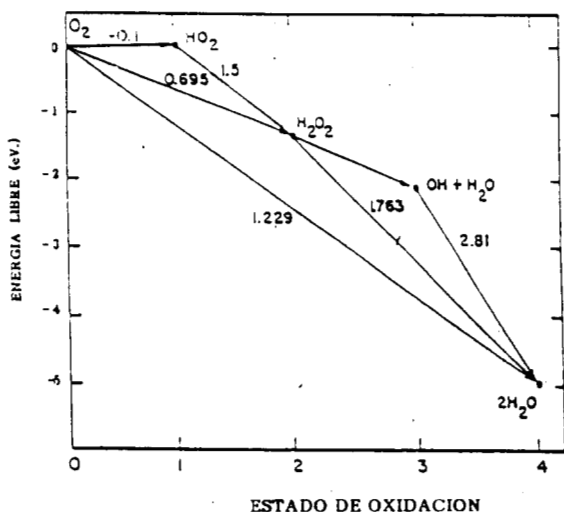


Figura 7.-Diagrama de Energía Libre & Estado de Oxidación para el O_2 , para cuando se reduce en medio ácido.

Figura 8.-Diagrama de Energía Libre & Estado de Oxidación para el O_2 , cuando se reduce en medio básico.

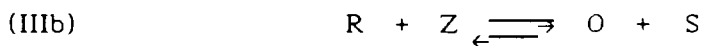
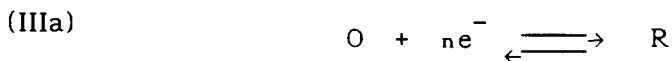
Cuando el oxígeno se reduce formando peróxidos como intermediarios, ya sea sobre la superficie del electrodo o en solución, generalmente se habla de un proceso en serie⁽³⁾, pero si el proceso se efectúa con disociación simultánea del oxígeno sobre otros sitios de la superficie sin la formación de peróxidos como intermediarios, se dice que el proceso ocurre en paralelo⁽³⁾. Damjanovic, Genhsaw y Bockris⁽⁷²⁾ propusieron un mecanismo en paralelo con una etapa disociativa del O_2 cuando se reduce sobre Pt, pero sus evidencias son muy ambiguas.

CAPITULO III

ELECTROCATALISIS CON PARES REDOX

En estudios de la cinética de los procesos de electrodo, el término "catálisis" es empleado para denotar a una clase de reacciones en la cual la especie electroactiva O es parcialmente regenerada sobre o cerca de la superficie del electrodo mediante una reacción química acoplada que involucra a los productos de electrólisis⁽⁷³⁻⁷⁵⁾. La fracción de O regenerada puede participar en la electrólisis otra vez y la densidad de corriente límite (i_l), para cada proceso de electrodo es más grande que la correspondiente a la máxima velocidad de transporte de masa de O a la superficie de electrodo en ausencia de alguna reacción regenerativa.

Estudios previos de los procesos de electrodo catalizados involucran una etapa de regeneración vía reacción homogénea dentro de la capa de difusión del electrodo. Por ejemplo si O es reducido electroquímicamente a R, R puede reaccionar posteriormente con un oxidante Z, en solución regenerando O.



Existen numerosos ejemplos y aplicaciones de procesos catalíticos homogéneos en la literatura. Brdicka y Wiesner⁽⁷⁶⁾ y Delahay⁽⁷⁷⁻⁷⁹⁾ han propuesto el análisis de las reacciones regenerativas. En comparación con las reacciones catalíticas homogéneas antes mencionadas, la velocidad del proceso de regeneración heterogéneo depende fuertemente de la naturaleza del material de electrodo, del estado superficial y de la fracción cubierta del electrodo.

3.1.-CARACTERISTICAS DE LOS CATALIZADORES REDOX.

Las especies químicas que pueden ser utilizadas en este tipo de procesos, deben cubrir cierto tipo de requerimientos propuesto por Bard ^(32,33). Estos requisitos son muy similares a los que se sugieren para los pares redox promotores en las reacciones fotoelectroquímicas ⁽⁷¹⁾. Ellos son:

1) que R y O sean especies muy solubles para que su velocidad de transferencia de electrones y la densidad de corriente alcancen valores altos durante los ciclos de carga y descarga.

2) el potencial formal E^0 del par redox debe ser muy positivo y el E^0 de la reacción acoplada muy negativo para tener un voltaje y densidad de energía máximo.

3) La velocidad de la reacción heterogénea para la carga y descarga sobre el electrodo inerte debe ser rápida, para que el proceso transcurra con control de transporte de carga.

4) si O y R deben ser regenerados y almacenados, por lo que deben ser estables respecto al solvente, electrolito, atmósfera y material de electrodo; si O/R son complejos metálicos, éstos deben ser estables a la pérdida de ligantes.

5) los materiales deben ser seguros, baratos y abundantes.

6) el par redox no debe ser corrosivo y reaccionar con el material que lo almacena.

7) si el par redox se utiliza en reacciones fotoelectroquímicas, no debe absorber luz en la región correspondiente al material fotosensible (semiconductor).

En la literatura se reportan una serie de pares redox con fines electrocatalíticos; entre los citados están Fe(III)/Fe(II) ^(32,81), Cr(III)/Cr(II) en HCl ⁽⁸²⁾, Ti(IV)/Ti(III) ⁽⁸³⁾, Br_2, Br^- ⁽⁸⁴⁾. Bard estudió el par Fe(III)/Fe(II) complejoado con diferentes ligantes como la Phen y Bipy (bipiridina) y la aplicó en estudios de celdas de flujo ^(32,79).

La reacción en solución acuosa entre el ion ferroso y el O_2 ha sido muy estudiada ^(40,85) por su importancia a nivel tecnológico, en las celdas a combustible ⁽²⁶⁾, así como también a nivel

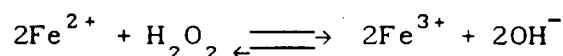
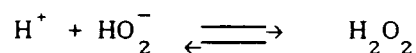
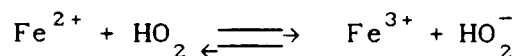
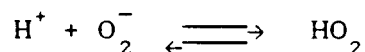
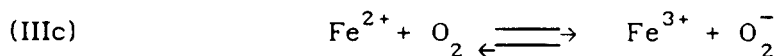
biológico⁽⁸⁶⁾. Por esta razón se han desarrollado muchas investigaciones encaminadas a esclarecer el mecanismo de esta reacción.

Desde el punto de vista electroquímico, la reducción de oxígeno se presenta como un proceso lento, y se han buscado electrocatalizadores que favorezcan esta reacción, para lograrlo se utilizaron electrodos de metales nobles, así como también electrodos modificados por adátomos o con complejos metálicos como porfirinas o ftalocianinas adsorbidas al electrodo y también se ha modificado el electrolito soporte, adicionándole complejos metálicos solubles, que reaccionan con el oxígeno de la solución.

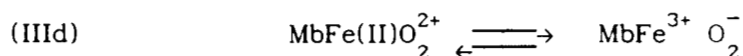
3.2.-MODELO DE INTERACCION M-O₂ EN SOLUCION.

Los compuestos de Fe y Co (como iones simples o como complejos metálicos) se han propuesto como buenos catalizadores de la reducción de oxígeno debido a la fuerte interacción entre el oxígeno y el ion metálico. Esta interacción se ha explicado por medio de la teoría de orbitales moleculares⁽⁸²⁾, y se encontró que es muy fuerte, provocando un debilitamiento en el enlace O—O, favoreciendo su reducción. Beck⁽⁶⁴⁾ en su teoría de catálisis redox, explica que cuando ocurre una interacción entre O₂—M_{central} de un ion complejo, el metal es oxidado y el oxígeno se reduce. El mecanismo de reacción en solución para la reducción de O₂ por Fe²⁺ ha sido reportado en la literatura y uno de los más completos es el presentado por George en su artículo⁽⁸⁵⁾.

El mecanismo reportado por George es:

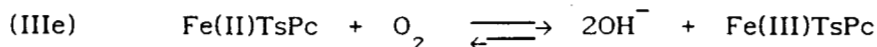


El paso determinante para este proceso es la transferencia del primer electrón. Esto ha sido confirmado por diversos autores porque la reacción entre el ion ferroso y el oxígeno produce un complejo de tipo $\text{Fe}^{3+}\text{O}_2^-$. Esta reacción es endotérmica con un cambio de entalpía de 21 Kcal/mol, y no esta favorecida entrópicamente. Esto se atribuye a la existencia de cargas en el complejo formado, que podría originar un enlace más corto que el formado entre el metal y las moléculas de agua en la esfera de solvatación. Estos resultados se pueden comparar a los reportados para estudios cinéticos análogos de ferroproteínas (MbFe(II)) combinadas con O_2 , donde se atribuye la formación de un enlace covalente entre la MbFe(II)-O_2 , que requiere de 20 Kcal/mol para que el proceso redox ocurra ^(86,90).

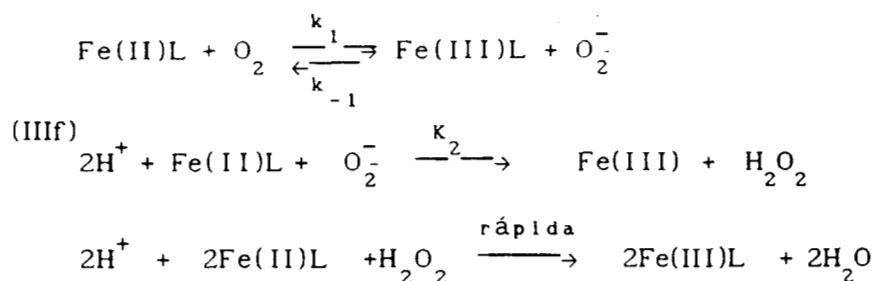


George ⁽⁸⁵⁾ reporta datos cinéticos para la reacción entre el Fe^{2+} y O_2 utilizando diferentes sales ferrosas como nitrato, sulfatos, perclorato etc, pero encontró discrepancia en sus resultados.

En los últimos años se han reportado muchos complejos organometálicos, donde el metal central usualmente presenta estados de oxidación bajos, estos compuestos se han propuesto como electrocatalizadores para ciertas reacciones ^(90,91), y se caracterizan por que al efectuar el proceso redox transfieren un electrón. En la literatura encontramos varios mecanismos de reacción que involucran a complejos metálicos reaccionando con el O_2 de la solución. Entre los complejos citados con este objeto se encuentran las ftalocianinas metálicas soportadas ⁽³⁸⁾, las porfirinas metálicas ^(43,44), ftalocianinas tetrasulfonadas ⁽³⁹⁾ y algunos complejos metálicos en solución acuosa ⁽³²⁾. Zagal-Moya ⁽⁹²⁾ encontraron que la ftalocianina tetrasulfonada de hierro (Fe(II)TsPc) reduce al O_2 vía 4 electrones a pH altos, proponiendo que forma un aducto entre el oxígeno y FeTsPc ; el mecanismo que se propone para esta reacción es:



Brown y Massarella⁽⁹³⁾ estudiaron la reducción de O₂ utilizando como catalizador redox a un complejo de hierro enlazado a un ligante polidentado (L), encontraron que el paso determinante de la reacción es la transferencia del primer electrón como ya se ha mencionado anteriormente^(88,89). El modelo de mecanismo de reacción que proponen es el siguiente:



Estos autores utilizaron como ligantes enlazados al Fe(II) al EDTA (Acido Etilendiaminotetraacético), MIDA (Acido metilimino diacético), PDTA (Acido propilendiaminotetraacético) y DTPA (Acido dietilentriaminopentaacético), y obtuvieron la formación del intermediario (superóxido), como la etapa energéticamente desfavorable.

Los diferentes modelos de mecanismos propuestos en la literatura para la reacción de O₂ con complejos metálicos, indican que la etapa determinante del proceso es la transferencia del primer electrón. Esta transferencia involucra una interacción entre los orbitales d_{z²} del metal con orbitales π del oxígeno, en consecuencia la reacción debe pasar por un intermediario tipo superóxido para después generar al peróxido por la transferencia de 2 electrones.

3.4.-PROPIEDADES DEL PAR [Fephen₃]³⁺/[Fephen₃]²⁺

Por las razones anteriormente expuestas es importante buscar nuevos materiales que sean eficientes electrocatalizadores de la reducción de oxígeno; esta reacción es de gran importancia tecnológica, principalmente en las celdas a combustible, es por ello que las últimas décadas se han desarrollado muchas investigaciones en este sentido.

Particularmente interesante es la aplicación de los pares redox como catalizadores en procesos electroquímicos; uno de los pares redox viables a ser utilizados en este tipo de catálisis es $[\text{FePhen}_3]^{3+}/[\text{FePhen}_3]^{2+}$, por el potencial formal ($E^0=1.17\text{V/ESH}$) que presenta, cuyo valor es muy cercano al potencial de reducción del oxígeno ($E^0=1.23\text{V/ESH}$) en medio ácido.

CAPITULO IV

ESTUDIO DE LA QUIMICA DEL HIERRO EN SOLUCION

En este capítulo se presenta una revisión bibliográfica a cerca de la química de hierro en diferentes condiciones: a) medio acuoso, b) soluciones de ácido sulfúrico, c) soluciones que contienen Phen. Para cada caso se han analizado los equilibrios en que participan los iones del Fe, como se reporta en la bibliografía⁽¹⁰⁰⁾. Los complejos que se forman en solución pueden ver afectada su estabilidad cuando se adicionan especies que son capaces de desplazar a los ligantes de la esfera de coordinación.

4.1.-HIDROLISIS DEL HIERRO

El estudio de los procesos de hidrólisis de las sales de hierro (+II y +III) es de gran interés, por la amplia aplicación que tiene este metal, principalmente en metalurgia, en la fabricación de pigmentos⁽⁹⁴⁾, en la catálisis⁽⁸⁵⁾ etc.

Se han realizado investigaciones encaminadas a establecer cuales son los mecanismos por los cuales el Fe se hidroliza para obtener un precipitado. Se ha detectado que la precipitación de esta especie, puede ser precedida por la formación de hidroxicomplejos de hierro⁽⁹⁵⁾. Debido a la importancia de los procesos de precipitación del hierro, se han desarrollado técnicas experimentales que permiten detectar y caracterizar cada uno de los productos de hidrólisis.

Flynn⁽⁹⁴⁾ en su revisión bibliografica sobre hidrólisis de sales de Fe(III), detalla las etapas más importantes de este proceso, que son: (1) formación de especies de bajo peso molecular, (2) formación de una red polimérica de tipo catiónico, (3) envejecimiento del polímero y su conversión eventual a óxidos y (4) la precipitación. Para estudiar cada una de las etapas antes mencionadas se han aplicado técnicas muy moderna como la microscopía electrónica, difracción de

rayos X, espectrofotometría y espectroscopía Mössbauer, potenciometría, turbidimetría, ultrafiltración, extracción con solventes y análisis químico.

Los grupos que más han contribuido al desarrollo de los mecanismos de hidrólisis del hierro, son los encabezados por Hsu⁽⁹⁶⁾, Quirk⁽⁹⁷⁾, y Spiro⁽⁹⁸⁾. Estos equipos han desarrollado experimentos encaminados a la obtención de los hidroxicomplejos, generalmente han partido de una solución que contiene una sal de hierro, por ejemplo: nitratos, cloruros, sulfatos, percloratos, etc, y han usando técnicas de mezclado rápido, adicionando poco a poco una base para que la precipitación no ocurra.

Los productos de hidrólisis de Fe(III) que se han reportado y clasificado como de bajo peso molecular son: $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ y $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$; se encontró que las reacciones que involucran productos monoméricos presentan equilibrios rápidos, mientras que los que forman dímeros como $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ son lentas⁽⁹³⁾. La cinética de descomposición de este producto ha sido estudiada por Baes y Mesmer⁽⁹⁹⁾ en medio ácido. Ellos reportan los valores de las constantes cinéticas para dos etapas en que se efectúa el proceso $k_1 = 0.4 \text{ s}^{-1}$ y $k_2 = 3 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ a 25°C y observa un aumento en el valor de estas constantes en un factor de 2 cuando la temperatura aumenta a 35°C .

Las especies de bajo peso molecular resultantes del proceso de hidrólisis están muy bien caracterizadas. Como es muy conocido, los compuestos de Fe(III) poseen altos coeficientes de extinción y por los desplazamientos de los picos de absorción, las especies que se generan durante la hidrólisis se pueden identificar⁽¹⁰²⁾. En la tabla IV.1, se presentan los equilibrios y los valores de las constantes de esto, reportados en la literatura para la hidrólisis de Fe(III), para diferentes fuerzas iónicas (μ) a temperatura de 25°C . Las constantes de equilibrio fueron calculadas a partir de datos termodinámicos

TABLA 4.1.- Reacciones de Hidrólisis y sus constante de equilibrio para el Fe(III).

μ/M	-log K				Referencias
	0	1.0	2.67	3.0	
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+$	2.2	2.8	2.9	3.0	99,100
$\text{FeOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	3.5	3.2	2.8	3.3	99,100
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3^- + \text{H}^+$	6.0	-	-	-	99,100
$\text{Fe}(\text{OH})_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_4^{2-} + \text{H}^+$	-	-	-	-	99,100
$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	2.9	2.9	3.2*	2.9	99,100,101
$3\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+} + 4\text{H}^+$	6.3	-	-	5.8*	99,100,101

Con estos datos se construyó un diagrama de bidimensional de zonas de predominio pH contra $-\log C_{\text{Fe(III)}}$ a 25°C y a fuerza ionica de cero ($\mu=0$), figura 9.

En este diagrama se incluyeron las líneas de saturación para la goetita(a), hidróxido amorfo envejecido(b), el hidróxido óxido fresco(c). Estas líneas se determinaron a partir de los valores de las constantes de solubilidad (K_s).

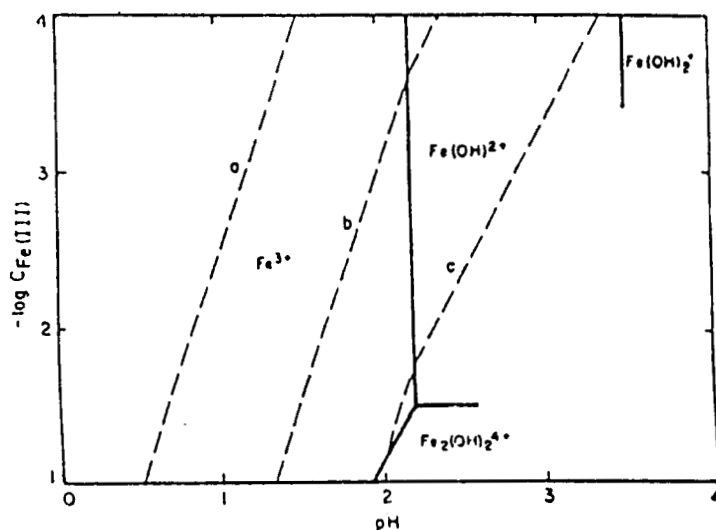
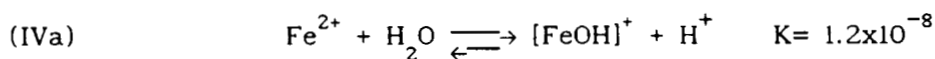


Figura 9.- Diagrama bidimensional de zonas de predominio (DBZP), para los productos de hidrólisis del Fe(III) a $\mu=0$.

Matijevic⁽¹⁰¹⁾ también reporta datos para las constantes de equilibrio para la hidrólisis, determinadas por la técnica de espectroscopia (UV, Visible). La constante para la formación de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, a una $\mu=2.67\text{M}$ fué de $K=1.216 \times 10^{-3}$ y para $\mu=1\text{M}$, $K=1.7 \times 10^{-3}$, para cuando el espectro se determina a 340 nm. En este mismo trabajo se reportan los valores para las constantes de formación de $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ a $\mu=2.67\text{M}$ de $K=2 \times 10^{-6}$ y para $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ a la misma fuerza iónica fué de $K=6 \times 10^{-4}$. Smith y Martell⁽¹⁰⁰⁾ también reportan valores para las constantes de formación de hidroxocomplejos de $\text{Fe}(\text{III})$, estos datos se muestran en la tabla 5.1 del capítulo V.

Los productos de hidrólisis de $\text{Fe}(\text{II})$ ⁽¹⁰³⁾, son menos citados en la literatura; esto se puede atribuir a la poca estabilidad del $\text{Fe}(\text{II})$ en soluciones acuosas, ya que este ion en presencia de oxígeno se oxida fácilmente dando $\text{Fe}(\text{III})$. Sin embargo, Gayer y Wootner⁽¹⁰⁴⁾ reportaron el equilibrio de hidrólisis para el $\text{Fe}(\text{II})$ y determinaron potenciométricamente la constante de formación del hidroxicomplejo.



El estudio espectrofotométrico de este complejo es limitado por el valor tan bajo del coeficiente de extinción del $\text{Fe}(\text{II})$ ^(105,106).

Smith y Martell⁽¹⁰⁰⁾ reportan las constantes de formación para los productos de hidrólisis de Fe^{2+} , el $\text{Fe}(\text{OH})^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$. El hidroxicomplejo de este ion predomina en condiciones muy especiales.

4.2.-COMPORTAMIENTO QUIMICO DE $\text{Fe}(\text{II})$ Y $\text{Fe}(\text{III})$ EN SOLUCIONES DE ACIDO SULFURICO.

El hierro en sus estados de oxidación (II) y (III), muestra una gran capacidad de coordinación con grupos donadores de pares de electrones. Los complejos de Fe ^(96,105) han sido muy estudiados al igual que todos los compuestos de coordinación de metales de transición.

Es de gran interés para este trabajo, conocer el comportamiento de los iones ferroso y férrico en soluciones de ácido sulfúrico. La

literatura nos informa que el comportamiento de estas especies varía con el pH y la concentración de $\text{SO}_4^{=}$.

El comportamiento químico del ion férrico ha generado muchas investigaciones, encaminadas a detallar su comportamiento espectroscópico^(107,108), la aplicación de estos métodos ha permitido caracterizar a los complejos de Fe(III) así como su cinética de formación. También se determinó el grado de complejación del Fe(III) con los iones $\text{SO}_4^{=}$ midiendo el coeficiente de reparto entre la fase acuosa y una resina de intercambio iónico, por éste método fué posible establecer la existencia de la especie FeSO_4^+ , que presenta una λ de absorción a 295 nm, para una concentración de sulfatos entre 0.021 y 0.26M y para un pH entre 0.08 y 1.0.

Davison et al^(107,108), reportan las longitudes de absorción de los complejos de Fe(III) en la región de 270-350 nm; el desplazamiento se observa cuando se adiciona al sistema H_2SO_4 o Na_2SO_4 incrementando la concentración del complejante. En soluciones que contienen H_2SO_4 1F, la especie que se coordina al metal sería según estos autores $\text{SO}_4^{=}$ y no el HSO_4^- . Sin embargo, Willix⁽¹⁰⁹⁾ reporta la formación de FeHSO_4^{2+} .

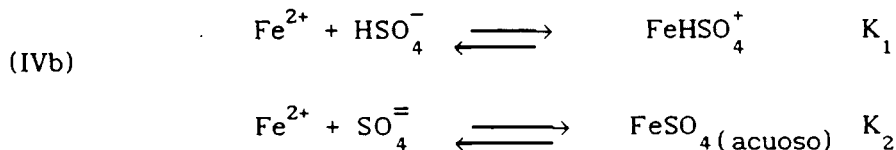
En los trabajos de Davison^(107,108) para soluciones concentradas en iones sulfatos, reporta la existencia de una especie de fórmula $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$, aunque al aumentar la concentración de sulfatos hay incremento en la coloración que el autor atribuye a la formación de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3^{3-}$.

Las especies químicas que se reportan en la literatura para soluciones de pH y $[\text{SO}_4^{=}]$ variables son: Fe^{3+} , FeHSO_4^{2+} , FeSO_4^+ , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$, así como la posible formación de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3^{3-}$. La formación de diferentes complejos entre Fe(III) y sulfatos, se refleja en los potenciales redox del sistema. Willix⁽¹⁰⁹⁾ reporta un potencial estandar para el $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ cuando estos iones se encuentran solvatados con moléculas de agua, a 25°C de 0.77V, mientras que, cuando este se mide en solución de ácido sulfúrico es de 0.68V; Davison reporta un potencial para el mismo par a 25°C de 0.732V en 1F de HClO_4 y 0.69V en 1F de H_2SO_4 . La variación del potencial redox para Fe(III)/Fe(II) en diferentes medios

nos indica que el sistema se comporta química y electroquímicamente diferente y la explicación está en que los iones del hierro forman diferentes complejos en solución, dependiendo del medio en que se encuentren.

El Fe^{2+} en solución de ácido sulfúrico también ha sido estudiado, solamente que los complejos de este ion, son difíciles de detectar, debido a que tienen muy bajos coeficientes de extinción, y muchas veces trazas de Fe(III) hacen poco probable su detección espectrofotométrica, ya que como anotamos anteriormente, esta especie presenta coeficientes de extinción elevados⁽¹⁰⁹⁾.

Beukenkamp y Herrington⁽¹⁰³⁾ en su trabajo mencionan la poca información que existe a cerca de los complejos de Fe(II)-SO_4 y Fe(II)-HSO_4 . Estos autores estudiaron la naturaleza de las especies de Fe(II) en ácido sulfúrico. Su estudio consistió en analizar los equilibrios que se efectúan en solución, cuando se adiciona paso a paso HSO_4^- o $\text{SO}_4^{=}$ al Fe^{2+} . Los equilibrios que reportan son:



Para determinar la concentración de HSO_4^- y $\text{SO}_4^{=}$ utilizados en sus experimentos, en el intervalo de acidez que trabajaron, ellos utilizaron el método de Young⁽¹¹⁰⁾. En este trabajo de ponen en evidencia tres especies de hierro en solución que son Fe^{2+} , FeHSO_4^+ y $\text{FeSO}_4(\text{acuoso})$ para el intervalo de $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ que trabajaron.

Anson⁽¹¹¹⁾ en sus estudios electroquímicos de cinética de transferencia de electrones para Fe en H_2SO_4 , reporta las constantes de transferencia de electrones (k^0) y encuentra que estas dependen del pH y de la concentración de sulfatos. En la tabla 4.2 se presentan los datos obtenidos por este autor, así como, los reportados por otros investigadores que corroboran estos datos.

TABLA 4.2.-Constante de transferencia de electrones (k^0) para el Fe en ácido sulfúrico.

Medio	$k^0/(\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$	Referencias
H_2SO_4	5.3×10^{-3}	111
	3×10^{-3}	
NaHSO_4	2.7×10^{-3}	111
$\text{NaHSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$	1.4×10^{-3}	111
HClO_4	5×10^{-3}	111
HNO_3	5×10^{-3}	111, 112

Estos datos confirman que el hierro en ácido sulfúrico dependiendo de las condiciones en que se encuentre se puede complejar de diferentes formas con los aniones provenientes del ácido, esto se refleja en su comportamiento termodinámico y cinético.

4.3.-PROPIEDADES DE LA 1,10 FENANTROLINA (PHEN) EN SOLUCION ACUOSA.

La 1,10 fenantrolina (Phen), en la química de coordinación tiene un papel predominante, ya que ha sido muy utilizada para obtención de complejos metálicos. La estructura molecular de la Phen tiene como unidad a la piridina, ligante que se ha utilizado también en la obtención de complejos metálicos particularmente estables en soluciones acuosas⁽¹¹³⁾.

La Phen es un ligante bidentado, posee dos nitrógenos que tienen características básicas, su estructura molecular se presenta en la figura 10.

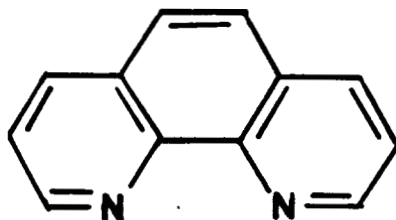


Figura 10. Estructura molecular de la Phen".

Aplicando las técnicas cristalográficas como la difracción de Rayos X, se ha encontrado que Phen puede formar hidratos cuya fórmula es $\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y su estructura reportada en la literatura⁽¹¹³⁾ es:

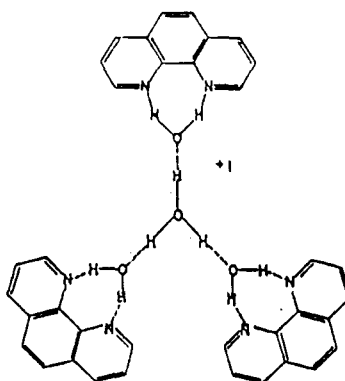


Figura 11.- Estructura de la Phen hidratada.

En esta estructura la separación que hay entre los átomos de N en de $2.5\text{\AA}$ ⁽¹¹³⁾.

La Phen en soluciones ácidas forma el ion fenantrolion (HPhen^+), ésta especie se observa cuando la concentración de la base libre es baja. Banks y otros autores⁽¹¹⁴⁾ han detectado la formación de otra especie en soluciones altamente ácidas, esta especie es la Phen diprotonada $\text{H}_2\text{Phen}^{2+}$. Estas especies que forma la Phen en soluciones ácidas, se han caracterizado principalmente utilizando técnicas espectroscópicas. Linnell y Kaczmarczyk⁽¹¹⁵⁾ hicieron estudios para la caracterización de la Phen por UV, ya que esta al presentar en su estructura dobles enlaces conjugados (grupos cromóforos), absorben en esta región del espectro electromagnético. Estos investigadores lograron identificar las tres especies que forma la Phen ($\text{H}_2\text{Phen}^{2+}$, HPhen^+ , Phen), dependiendo del pH de la solución.

Con la información de las absorptividades molares (A) medidas a diferentes pH, construyeron gráficos de $A=f(\text{pH})$ y obtuvieron por este método las constantes de acidez para las especies estudiadas. Los datos que obtuvieron fueron $\text{pK}_{\text{HPhen}^+} = 5.46$ y $\text{pK}_{\text{HPhen}^{2+}} = -1.6$ ⁽¹¹⁴⁾. El gráfico que reportan se presenta en la figura 12.

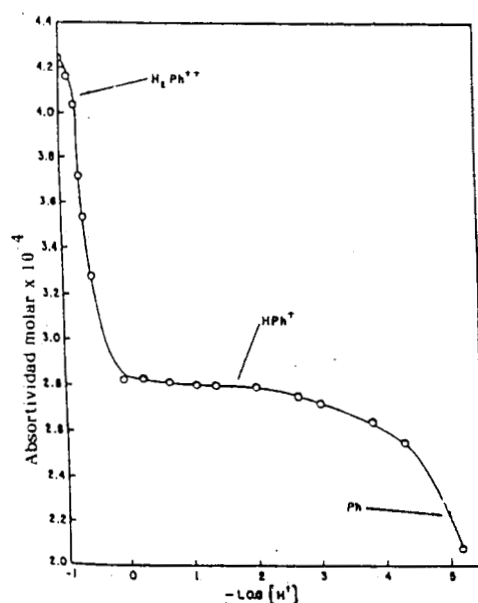


Figura 12.-Curva de titulación $A=f(pH)$ para la Phen.

En esta gráfica se muestra el comportamiento de la Phen a pH variable, la onda grande corresponde la formación clara de HPh^+ y una onda muy pequeña correspondiente a la formación de H_2Phen^{2+} .

Linnell y Kaczmarczyk⁽¹¹⁵⁾ proponen una serie de equilibrios para la Phen, dependiendo de las características ácido-base del medio

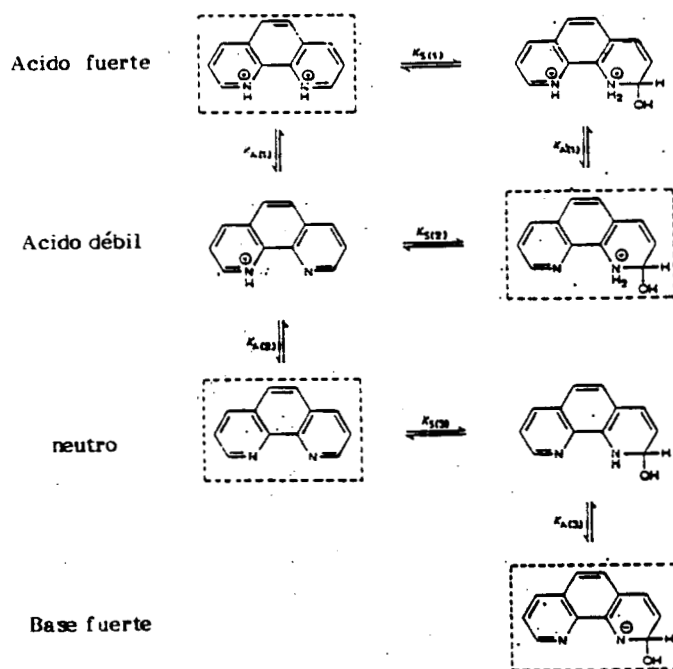


Figura 13.-Equilibrios ácido-base para la Phen.

Las especies propuestas en estos equilibrios han sido confirmadas experimentalmente. Se conocen sales de HPhen^+ que se han obtenido por cristalización en soluciones diluidas. Cuando se cristalizan sales provenientes de soluciones muy ácidas por ejemplo a partir de HCl 8-10M, se obtienen compuestos como $[\text{H}_2\text{Phen}][\text{MnCl}_5]$, $[\text{H}_2\text{Phen}][\text{CoCl}_4]$, $[\text{H}_2\text{Phen}][\text{CdCl}_4]$, $[\text{H}_2\text{Phen}][\text{PtCl}_6]$.

Uno de los investigadores que más han contribuido a dilucidar el comportamiento de la Phen es Banks⁽¹¹⁶⁾. El ha encontrado y reportado los valores de las constantes de acidez para la HPhen^+ y $\text{H}_2\text{Phen}^{2+}$ usando métodos tanto potenciométricos como espectroscópicos. Este autor reporta que en soluciones saturadas en Phen, ésta compite con las moléculas de H_2O de hidratación del protón y forma iones del tipo HPhen_n^+ , que también se pueden representar como $n\text{Phen} \cdot \text{H}_9\text{O}_4^+$. Si $n=3$ la especie que se forma sería $3\text{Phen} \cdot \text{H}_9\text{O}_4^+$ cuya estructura se presenta en la Figura 14.

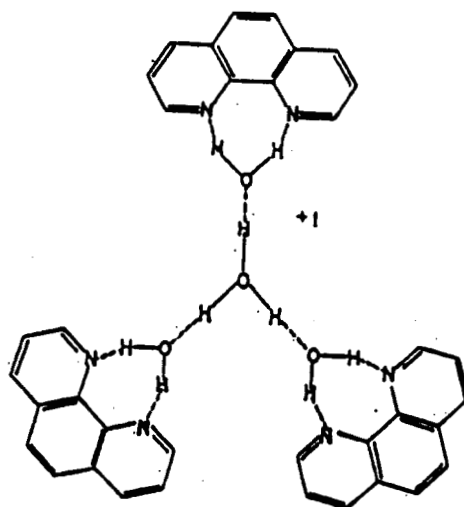


Figura 14.- Estructura molecular para $3\text{Phen} \cdot \text{H}_9\text{O}_4^+$.

en esta estructura podemos observar que la Phen reemplaza a las moléculas de agua en la segunda esfera de coordinación del H_9O_4^+ .

Grimes y Fullerton^(117,118) reportan la formación de especies como HPhen_2^+ y HPhen_3^+ , y ellos afirman que se forman en condiciones de saturación para la Phen.

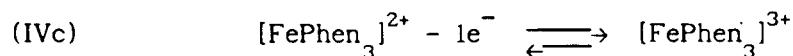
Como podemos observar de la información recopilada en la literatura, es necesario conocer el comportamiento de la Phen en

soluciones de pH variable, para predecir la manera en que va a reaccionar durante la formación de complejos metálicos.

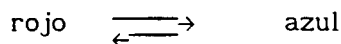
4.4.-COMPORTAMIENTO DE LOS COMPLEJOS DE Fe-Phen EN SOLUCION ACUOSA.

Los complejos de Fe-Phen han sido muy estudiados. El interés de los investigadores por ellos, se debe a la coloración que presentan estos compuestos⁽¹¹⁹⁻¹²⁵⁾. En la década de los 50-60 se generó una gran cantidad de investigaciones y a formación de compuestos de coordinación. Los complejos de Fe-Phen fueron objeto de estudio de muchos investigadores entre ellos Kolthoff⁽¹²⁷⁾, Basolo⁽¹²⁸⁻¹³⁰⁾ e Irving-Mellor⁽¹³¹⁾, ellos realizaron estudios acerca de las propiedades termodinámicas y cinéticas de este tipo de compuestos.

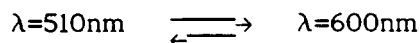
Los compuestos de Fe-Phen son muy conocidos y utilizados principalmente como indicadores colorimétricos⁽¹²³⁾ en titulaciones redox. Este tipo de indicadores se conocen con el nombre de FERROINAS. Estas sustancias son muy utilizadas debido a los cambios de color que sufren durante el proceso redox. Para estas sustancias los cambios van del rojo al azul, indicando con esto la variación del estado de oxidación del metal complejoado con la Phen. La relación M-L en este tipo de compuestos es de 1:3. El proceso redox que ocurre en la ferroína es



El cambio de color es:



con una λ de absorción para cada especie según su color de



Las ferroínas se han utilizado como indicadores en determinaciones cerimétricas de hidroquinonas en medios no acuosos, y en la determinaciones de mezclas de ácidos como acetonitrilo/acetonitriloacético⁽¹³²⁾ y en la detección de pequeñas cantidades de Fe(II) en fluidos biológicos, así como también de

pequeñas cantidades de Fe o Cu en otros metales. Los compuestos de Fe-Phen en relación 1:3 se han utilizado como indicadores en el proceso redox de $\text{NO}_{2(g)}$ sobre electrodos de membranas metalizadas⁽¹³³⁾. Otras aplicaciones que se ha dado a estas sustancias es la de activadores durante la oxidación catalítica de dianisidina⁽¹³⁴⁾, así como también la de catalizadores para la reducción de CO_2 ⁽¹³⁶⁾. Los compuestos de Fe-Phen como podemos notar son muy apreciados no solo por su color, sino también, por las propiedades electroquímicas que presentan. Analizando los potenciales redox que se generan para estos compuestos, observamos que son muy positivos, por esta característica y por el hecho de que son muy estables y solubles en agua, hace que sean considerados como posibles electrocatalizadores redox para la reducción de O_2 ^(32,135).

La química de los compuestos de Fe-Phen nos indica que se puede obtener tres combinaciones de M-L para los dos estados de oxidación de hierro ($\text{M}^{2+}, \text{M}^{3+}$), aunque en la literatura encontramos que los complejos más estudiados son los de estequiometría 1:3, ya que son los más estables⁽¹³⁸⁾.

Las propiedades fisicoquímicas de estos compuestos se pueden interpretar en función de las características de configuración electrónica del metal y del ligante. Ogura y Miyamoto⁽¹³⁹⁾ explican las propiedades espectroscópicas de los complejos de Fe(II)-Phen en función de una fuerte banda de absorción en la región visible que ellos atribuyen a una transferencia electrónica entre el metal y el ligante. El análisis teórico basado en el tratamiento de Orgel⁽¹³⁷⁾ fué presentado por Ito et al⁽¹³⁸⁾, para los complejos de Fe(II)-Phen. Esta intensa banda de absorción se atribuye a la transferencia de un electrón situado en un orbital $3d_{\pi}$ atómico del metal a orbitales moleculares vacíos del ligante, provocando con esto una mayor carga positiva en el metal, y en consecuencia el potencial redox del sistema se desplaza hacia valores más anódicos. Si el ligante (Phen) presenta sustituyentes que son atractores de electrones (Cl^- y NO_2^-), el potencial redox será desplazado más fuertemente hacia valores más anódicos⁽¹³⁹⁾. En consecuencia podemos concluir que los complejos de

Fe(II)-Phen son muy estables debido al efecto de retronación que existe en estos complejos y también explica la menor estabilidad de los complejos de Fe(III)-Phen, ya que éstos tienen menos probabilidad de estabilizarse por retrodonación.

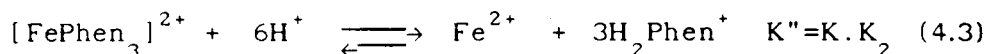
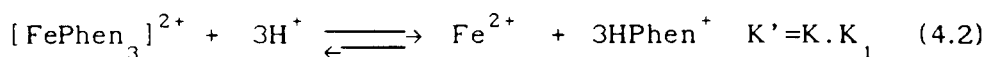
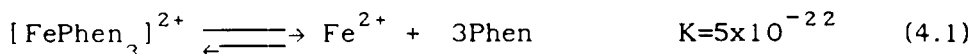
Dentro de la serie de compuestos que forman el Fe-Phen, también se conocen los complejos con estequiometrías menores a 1:3. La química de estos compuestos es menos abundante que la de las ferroínas, debido a que la síntesis de estos complejos presenta muchos problemas⁽¹²⁶⁻¹³⁰⁾. La existencia de estas especies se confirmó mediante estudios espectroscópicos en solución acuosa^(119-121,122).

Gould y Vosburgh⁽¹⁴¹⁾ estudiando por espectroscopía la disociación de $[\text{FePhen}_3]^{2+}$, encontraron que en soluciones muy ácidas se forman dos especies de estequiometría menor que la de $[\text{FePhen}_3]^{2+}$, los complejos que reportan son $[\text{FePhen}]^{2+}$ y $[\text{FePhen}_2]^{2+}$. Lee-Kolthoff-Leussing⁽¹²⁷⁾ también encontraron la formación de los complejos menores de Fe(II)-Phen y los identificaron por el color amarillo que estos desarrollan en solución. Estos investigadores reportaron que en condiciones muy especiales como lo son alta concentración de Fe(II) y alta acidez se favorece la formación de las estequiometrías menores. Estos complejos absorben a longitudes de onda de 490 nm, y otros autores atribuyen esta señal a la absorción del complejo $[\text{FePhen}]^{2+}$. El $[\text{FePhen}_2]^{2+}$ fué reportado por Basolo, Dwyer⁽¹⁴²⁾ y Kolthoff, para los complejos de baja estequiometría se determinaron sus momentos magnéticos para el complejo de $[\text{FePhen}]^{2+}$ es de 5.79MB ([MB]=magnetones de Bohr) y de $[\text{FePhen}_2]^{2+}$ es de 2.5MB.

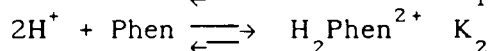
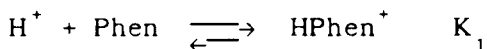
Kolthoff estudió la formación del $[\text{FePhen}_3]^{2+}$, encontró que en soluciones muy ácidas de $\text{pH} < 3$, el complejo se forma muy lentamente, pero a $\text{pH} > 3$ la formación de este complejo se ve muy favorecida, presentando un máximo de absorción en 510nm. Gillard⁽¹⁴³⁾ estudiando también la disociación de $[\text{FePhen}_3]^{2+}$ encontró que ésta no depende de la acidez y en solución acuosa este compuesto es muy estable en el intervalo $2 < \text{pH} < 9$.

Se reportan los equilibrios de disociación del $[\text{FePhen}_3]^{2+}$ en función del pH, encontrados la literatura.

(IVd)



Para evaluar las constantes de los equilibrios (4.2) y (4.3) es necesario conocer los valores de K_1 y K_2



La adición de Cl^- , NO_3^- , HSO_4^- hace decrecer la velocidad de disociación de $[\text{FePhen}_3]^{2+}$, este efecto se midió utilizando soluciones de estos iones en concentración 1M y se observó una disminución del 10%.

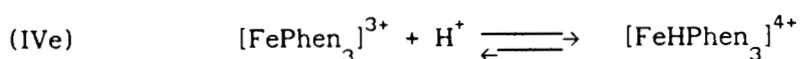
También se conocen estudios encaminados a establecer el comportamiento de los complejo de Fe(III)-Phen. De este grupo el más conocido es $[\text{FePhen}_3]^{3+}$. Este complejo es poco estable en soluciones acuosas, aunque en otros medios como metanol o dietil-éter, el compuesto da una coloración azul que absorbe a una longitud de onda de 600nm.

La síntesis de estos complejos es muy conocida, ya que muchos investigadores encontraron que $[\text{FePhen}_3]^{3+}$, no se forma en solución por mezcla directa de Fe^{3+} con Phen, generalmente este complejo se prepara por oxidación directa de $[\text{FePhen}_3]^{2+}$.

Kolthoff et al, realizaron estudios acerca de la estabilidad del $[\text{FePhen}_3]^{3+}$, utilizando la reacción de disociación y analizando el efecto de la acidez sobre este equilibrio. Midieron las constantes de disociación en ácido sulfúrico a diferentes concentraciones (0.05, 0.5, 8M). Los valores para las constantes que reportan son 8×10^{-15} , 2.5×10^{-15} , 7.5×10^{-21} respectivamente. Con esto establecieron que la constante de disociación decrece con el incremento de la acidez, este efecto también ha sido reportado por otros autores. Esta disminución de la constante de disociación se atribuye en este caso a la posible complejación del Fe^{3+} producido durante la disociación con los iones

sulfato del medio o a la formación de especies como $[\text{FeHPhen}]^{4+}$ ya que en otros trabajos se ha reportado la formación de HPhen_3^+ (114,116).

Los trabajos de Sutin-Gordon⁽¹⁴⁴⁾ sobre la cinética de formación de $[\text{FePhen}_3]^{3+}$ mostraron que la constante de velocidad de la reacción aumenta al disminuir la concentración de los protones. Ellos realizaron su estudio en soluciones de HClO_4 . La dependencia que encontraron entre la constante de velocidad y la acidez, la explicaron en función de la asociación reversible de



La existencia de la especie $[\text{FeHPhen}]^{4+}$ ha sido reportada por otros autores.

Dickens, Basolo y Newmann⁽¹³⁰⁾, encontraron que la disociación de $[\text{FePhen}_3]^{3+}$ depende de los aniones o cationes adicionados, la conducta de este complejo se atribuye a la asociación iónica debido posiblemente a su alta carga.

Los complejos de Fe(III)-Phen de estequiometría menor a 1:3, son poco conocidos. Brandt y Howsmon Jr.⁽¹⁴⁵⁾ reportan las condiciones de formación del $[\text{FePhen}]^{3+}$, que prepararon mezclando Fe^{3+} a una concentración que no debe exceder $2 \times 10^{-4} \text{M}$ con Phen en ácido acético. Obtuvieron un complejo de color amarillo. También encontraron la formación de un complejo de FePhenCl_3 que se forma mezclando Fe^{3+} con Phen en metanol o dietiéter.

Los complejos de Fe(II) y Fe(III) con Phen han sido muy estudiados, sobre todo por su gran aplicación a nivel analítico. Se puede decir que estos complejos deben su estabilidad a la gran interacción metal-ligante y a la deslocalización de la nube π de la Phen^(139,146).

Sin embargo, cuando se hace una análisis de las investigaciones de las propiedades redox de estos complejos, la literatura no es clara. Desde los trabajos de Basolo⁽¹²³⁾ donde se presentan estudios

sobre los potenciales redox, se proponen diferentes pares redox que involucran a $[\text{FePhen}_3]^{3+}$ con algunas especies de Fe(II) no complejadas. Este estudio lo realizaron en medio ácido y no aclaran que especies químicas participan en las reacciones redox.

Irving y Mellor⁽¹³¹⁾, también realizaron estudios acerca del efecto de quelatación sobre el potencial redox de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y encontraron que las moléculas orgánicas que contienen heteroátomos, como la Phen, presentan propiedades básicas que al interaccionar con el ion metálico provocan un gran campo de ligando, dando lugar a que las especies creadas tengan una gran estabilidad. Gillard⁽¹⁴³⁾ encontró que los potenciales redox de los complejos ML_3 varían con la acidez.

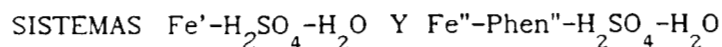
Para los complejos de Fe-Phen, se ha estudiado la influencia que tienen algunos sustituyentes en la estructura de la Phen sobre sus propiedades redox. Se encontró que los sustituyentes que tienen la propiedad de atraer electrones desplazan los potenciales redox hacia valores más anódicos⁽¹⁴⁷⁾.

Sistematizando la información que la literatura proporciona a cerca de las propiedades redox de los compuestos de Fe-Phen y tomando en consideración la influencia que tiene ambiente químico en que se efectúan estas reacciones, como se menciona en algunos trabajos aquí referidos, realizar un estudio experimental del sistema presenta algunas dificultades. En base a esta información, se ve la necesidad de realizar un estudio de estabilidad termodinámica de especies químicas del sistema que es de nuestro interés, antes de pasar a abordar cualquier estudio experimental.

En esta tesis se realizó un estudio sistemático de estabilidad de especies químicas en solución, en cuya composición están presentes varias especies químicas como: Fe (+2, +3), H_2SO_4 (HSO_4^- , SO_4^{2-}), Phen ($\text{H}_2\text{Phen}^{2+}$, HPhen^+ , Phen) en medio acuoso, se analizaron todos los posibles equilibrios de complejación e hidrólisis que se pueden presentar⁽¹⁴⁸⁾. Este estudio termodinámico se detalla en el capítulo V.

CAPITULO V

5.1.- DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO Y TIPO POURBAIX PARA LOS



5.1.1.-GENERALIDADES.

El estudio de las disoluciones es un problema que presenta un alto grado de dificultad, sobre todo cuando en ella participan muchas especies químicas. En estas condiciones la asignación de propiedades físico-químicas no es clara, ya que es necesario conocer que especies existen y su relativa importancia.

En la literatura principalmente la relacionada con química analítica se ha desarrollado una metodología que facilita la interpretación del comportamiento químico de las disoluciones con multicomponentes ^(152,159,160). El estudio de estos sistemas ha sido desarrollado por autores como Kolthoff ⁽¹⁴⁹⁾, Charlot ⁽¹⁵⁰⁾ y Ringbom ⁽¹⁵¹⁾. Ellos utilizaron un tratamiento basado en el balance de masa y de electronegatividad, estableciendo equilibrios químicos representativos ^(149,150), equilibrios principales definidos por una constante condicional ⁽¹⁵¹⁾, apoyados por métodos gráficos tales como diagramas de distribución ^(151,152), escala de predicción de reacciones ⁽¹⁵⁰⁾, diagramas de zonas de predominio y diagramas de pM-pH ^(149,151,152).

Ringbom, Harju y Sara ⁽¹⁵³⁻¹⁵⁶⁾, propusieron diferentes formas de enfocar un problema que involucra hasta 15 diferentes especies en solución acuosa. Las ideas esenciales de estos autores consisten en desarrollar un estudio por partes para simplificar los cálculos pero sin perder el significado de los conceptos y limitaciones inherentes a este procedimiento. Estos trabajos dan una gran importancia a los diagramas de zonas de predominio, que a pesar de sus limitaciones han demostrado una gran utilidad. Estos diagramas han encontrado aplicaciones no solamente en Química Analítica, sino también en otros campos como la Electroquímica, Bioquímica, Geoquímica, Química Inorgánica etc., debido a la facilidad de interpretar la distribución de especies bajo ciertas condiciones.

La construcción de los diagramas de zonas de predominio han sido reportados en algunos trabajos⁽¹⁵²⁻¹⁵⁹⁻¹⁶³⁾; Rojas-González⁽¹⁵⁸⁾ encontraron las relaciones existentes entre la constante condicional, concepto propuesto por Ringbom y los diagramas de zonas de predominio para diferentes especies en solución, por ejemplo, un catión metálico el cual puede reaccionar con ligantes como L y X. Estos autores utilizaron el concepto de generalización de Charlot y su tratamiento para reacciones en solución.

Con el tratamiento desarrollado por Rojas-González⁽¹⁵⁸⁾, la construcción de Diagramas de Zonas de Predominio bajo condiciones de amortiguamiento, permite interpretar a las líneas del diagrama como constantes condicionales (dependen de amortiguamiento) con las implicaciones que cada interpretación lleva consigo (escala de predicción de reacciones, dismutación de anfolitos, zonas de estabilidad de especies químicas, etc.).

Para entender estas relaciones, debemos familiarizarnos con los conceptos, así como también con la notación que se va a utilizar, en el tratamiento usando como ejemplo un caso hipotético.

CONCEPTOS Y NOTACION

Sistema M con L

Supongase un especie M que puede formar complejos ML y ML₂ con el ligando L. Las especies M, ML, y ML₂ están gobernadas por sus equilibrios termodinámicos tales como: a) equilibrios de formación sucesivos $M + L \rightleftharpoons ML$ y $ML + L \rightleftharpoons ML_2$, b) equilibrios globales de complejación $M + 2L \rightleftharpoons ML_2$ y c) equilibrios de dismutación o desproporciónación $2ML \rightleftharpoons ML_2 + M$ cuyas constantes termodinámicas están dadas:

$$K_{ML}^{M,L} = \frac{|ML|}{|M| |L|} \quad (5.1)$$

$$K_{ML_2}^{ML,L} = \frac{|ML_2|}{|ML| |L|} \quad (5.2)$$

$$K_{ML_2}^{M, 2L} = \frac{|ML_2|}{|M| |L|^2} \quad (5.3)$$

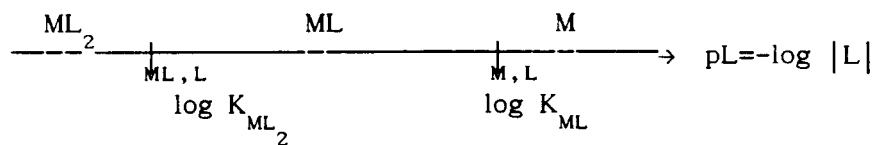
$$K_{ML_2, M}^{2ML} = \frac{|ML_2| |M|}{|ML|^2} \quad (5.4)$$

se aplican las siguientes relaciones:

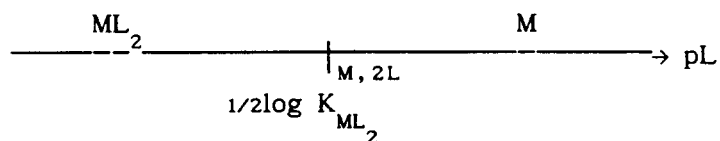
$$K_{ML_2}^{M, 2L} = K_{ML}^{M, L} (K_{ML_2}^{ML, L}) \quad (5.5)$$

$$K_{ML_2, M}^{2ML} = \frac{K_{ML}^{ML, L}}{K_{ML}^{M, L}} \quad (5.6)$$

(150) Chalot demuestra que si $K_{ML}^{M, L} > K_{ML_2}^{ML, L}$ (es decir $K_{ML_2, M}^{2ML} < 1$), las especies de M distribuidas respecto de L en el diagrama de zonas de predominio



pero si $K_{ML}^{M, L} \leq K_{ML_2}^{ML, L}$ (o sea $K_{ML_2, M}^{2ML} \geq 1$), las especies de M son distribuidas respecto de L en el diagrama de zonas de predominio



Chalot muestra en su trabajo que si $K_{ML_2, M}^{2ML} < 1$, la titulación de M con L puede en principio tratarse como titulaciones sucesivas (M +

$L \rightleftharpoons ML$, y $ML + L \rightleftharpoons ML_2$), mientras que si $K_{ML_2, L}^{2ML} \geq 1$, la titulación de M con L se trata como una reacción de titulación global (que para nuestro caso viene a ser $M + 2L \rightleftharpoons ML_2$).

En el caso de otras especies se formen como $(ML_3, ML_4, \dots, ML_n)$, el tratamiento puede ser generalizado para n equilibrios sucesivos de complejación, n equilibrios globales y (n-1) equilibrios de desproporcionación de tipo $2ML_{(j)} \rightleftharpoons ML_{(j-1)} + ML_{(j+1)}$ con una constante de equilibrio

$$K_{ML_{(j-1)}, ML_{(j+1)}}^{ML_{(j)}} = \frac{|ML_{(j-1)}| |ML_{(j+1)}|}{|ML_{(j)}|^2} \quad (5.7)$$

SISTEMAS M CON L CON AMORTIGUAMIENTO EN X

Supongase que M puede formar complejos ML y ML_2 con el ligando L, pero esta especie a su vez puede reaccionar con X para formar LX , LX_2 , ..., LX_a , MX , MX_2 , ..., MX_b , MLX , MLX_2 , ..., MLX_c , ML_2X , ..., ML_2X_d .

De acuerdo al tratamiento desarrollado por Ringbom⁽¹⁵¹⁾, se pueden definir especies generalizadas como L' , M' , ML' , ML_2' ; de la siguiente manera:

$$(Va) \quad |L'| = |L| + |LX| + \dots + |LX_a|$$

$$(Vb) \quad |M'| = |M| + |MX| + \dots + |MX_b|$$

$$(Vc) \quad |ML'| = |ML| + |MLX| + \dots + |MLX_c| \quad y$$

$$(Vd) \quad |ML_2'| = |ML_2| + |ML_2X| + \dots + |ML_2X_d|$$

con el concepto de coeficiente de complejación $\alpha_{A(B)}$, podemos demostrar

$$\alpha_{L(X)} = \frac{|L'|}{|L|} = 1 + \sum_{i=1}^a K_{LX_i}^{L, iX} |X|^i \quad (5.8)$$

$$\alpha_{M(X)} = \frac{|M'|}{|M|} = 1 + \sum_{i=1}^b K_{MX_i}^{M, iX} |X|^i \quad (5.9)$$

$$\alpha_{ML(X)} = \frac{|ML'|}{|ML|} = 1 + \sum_{i=1}^c K_{MLX_i}^{ML, iX} |X|^i \quad (5.10)$$

$$\alpha_{ML_2(X)} = 1 + \sum_{i=1}^d K_{ML_2X_i}^{ML_2, iX} |X|^i \quad (5.11)$$

donde a,b,c,d, representan el máximo número de ligandos de X que L,M,ML,ML₂ pueden aceptar. Las constantes termodinámicas de equilibrio que están involucradas en las sumatorias, son las constantes de los equilibrios globales de complejación de L,M,ML, y ML₂ con X.

Rojas-González⁽¹⁵⁸⁾ en su trabajo definen a los coeficientes de complejación, considerando solamente la interacción de especies M,L,ML, ML₂ con X (que representa al amortiguador) sin tomarse en cuenta la interferencia de L. Esta aproximación es lo que hace diferente el método desarrollado por Rojas-González del tratamiento de Ringbom, Harju y Sara⁽¹⁵⁵⁻¹⁵⁶⁾ para complejos sucesivos.

En el método que aquí se presenta, los autores⁽¹⁵⁸⁾ definen un equilibrio sucesivo generalizado que podría compararse con el concepto de "equilibrio principal" propuesto por Ringbom en cierta forma, pero el tratamiento es diferente; el cual se describe brevemente. Los equilibrios sucesivos $M' + L' \rightleftharpoons ML'$, $ML' + L' \rightleftharpoons ML'_2$ y el equilibrio global generalizado $M' + 2L' \rightleftharpoons ML'_2$, así como también el equilibrio generalizado de dismutación $2ML' \rightleftharpoons ML'_2 + M'$; pueden definirse en función de las constantes condicionales asociadas a estos equilibrios, de manera similar como lo hace Ringbom⁽¹⁵¹⁾.

$$K_{ML'}^{M', L'} = \frac{|ML'|}{|M'| |L'|} \quad (5.12)$$

$$K_{ML'_2}^{ML',L'} = \frac{|ML'_2|}{|ML'| |L'|} \quad (5.13)$$

$$K_{ML'_2}^{M',2L'} = \frac{|ML'_2|^2}{|M'| |L'|^2} \quad (5.14)$$

$$K_{ML'_2,M'}^{2ML'} = \frac{|ML'_2| |M'|}{|ML'|^2} \quad (5.15)$$

En este tratamiento la interferencia de los complejos sucesivos de M' con L' bajo amortiguamiento en X , se consideran en base al equi-librio de desproporcionación global y la constante condicional asociada a éste, y no, mediante los coeficientes de complejación.

En este tratamiento se utiliza el término especie generalizada asociada a un equilibrio generalizado, debido al hecho de que se imponen condiciones de amortiguamiento, a los equilibrios estudiados y sus constantes cumplen con las relaciones:

$$K_{ML'}^{M',L'} = K_{ML}^{M,L} \frac{\alpha_{ML(X)}}{\alpha_{M(X)} \alpha_{L(X)}} \quad (5.16)$$

$$K_{ML'_2}^{ML',L'} = K_{ML_2}^{ML,L} \frac{\alpha_{ML_2(X)}}{\alpha_{ML(X)} \alpha_{L(X)}} \quad (5.17)$$

$$K_{ML'_2}^{M',2L'} = K_{ML_2}^{M,2L} \frac{\alpha_{ML_2(X)}}{\alpha_{M(X)} \alpha_{L(X)}} = K_{ML'}^{M',L'} \left(K_{ML'_2}^{ML',L'} \right) \quad (5.18)$$

$$K_{ML'_2,M'}^{2ML'} = K_{ML_2,M}^{2ML} \frac{\alpha_{ML_2(X)} \alpha_{M(X)}}{\alpha^2} = \frac{K_{ML'_2}^{ML',M'}}{K_{ML',ML(X)}^{M',L'}} \quad (5.19)$$

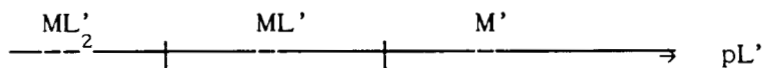
sustituyendo (5.16) y (5.17) en (5.18) y (5.19), se demuestra que la

estructura matemática para M', L', ML', ML'_2 (a $pX = \text{constante}$), esta relacionada con las constantes condicionales de equilibrios generalizados, es la misma estructura que para M, L, ML, ML_2 (en ausencia de X) seguida por medio de constantes termodinámicas de equilibrios químicos.

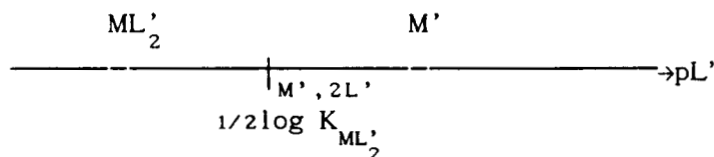
Esta demostración lleva a la generalización del trabajo de

Charlot⁽¹⁵⁰⁾ para sistemas bajo amortiguamiento en pX .

Por ejemplo a pX constante, si $K_{M', L'}^{M', L'} > K_{ML'_2, L'}^{ML', L'}$ (es decir $K_{ML'_2, M'}^{2ML'} < 1$) la especie generalizada de M esta distribuida con respecto a L' de acuerdo al diagrama de zonas de predominio:



Mientras que si $K_{M', L'}^{M', L'} \leq K_{ML'_2, L'}^{ML', L'}$ (es decir $K_{ML'_2, M'}^{2ML'} \geq 1$), la especie generalizada de M se distribuye con respecto a L' , de acuerdo al siguiente diagrama de zonas de predominio.



El siguiente principio también es una generalización: si $K_{ML'_2, M'}^{2ML'} < 1$, la titulación de M' con L' (con pX constante) podría en principio explicarse de acuerdo a una reacción global generalizada

de titulación como $M' + 2L' \rightleftharpoons ML'_2$.

En el caso que se formen especies como $ML_3, ML_4, \dots, ML_n$ bajo condiciones de amortiguamiento en X, las especies generalizadas $ML'_3, ML'_4, \dots, ML'_n$ se pueden definir de la misma manera que $|ML'_3| = |ML_3| \alpha_{ML(X)}^3$, $|ML'_4| = |ML_4| \alpha_{ML(X)}^4 \dots |ML'_n| = |ML_n| \alpha_{ML(X)}^n$, de la misma manera el equilibrio generalizado sucesivo, global y de dismutación podría tratarse de acuerdo al modelo de Charlot⁽¹⁵⁰⁾.

Es importante mencionar que el tratamiento propuesto en el trabajo de Rojas-González, permite definir constantes de equilibrio, las cuales son verdaderamente constantes bajo condiciones de amortiguamiento y se diferencian de las constantes de Ringbom, Harju y Sara⁽¹⁵⁴⁻¹⁵⁶⁾ quienes propusieron un equilibrio principal sencillo a pesar de la formación de especies del tipo ML_2 , ML_3 , ..., ML_n ; definieron constantes condicionales cuyos valores cambian con la concentración de L o L', a pesar del amortiguamiento en X.

5.2.- ESTUDIO DEL SISTEMA Fe-Phen"-SO₄'-H₂O.

Debido a que se desea estudiar las características electroquímicas del sistema Fe(III)-Fe(II)-H₂SO₄ y Fe(III)-Fe(II)-Phen"-H₂SO₄ es necesario calcular sus diagramas E=f(pH).

Los sistemas químicos que son objeto de nuestro interés son complejos, ya que en solución, estos pueden estar formados por muchas especies. Para facilitar el manejo de estas especies en solución se trazan DBZP para cada estado de oxidación, los cuales muestran rápidamente las especies químicas predominantes del sistema, y simplificando la interpretación de los fenómenos fisicoquímicos en que éstas intervienen.

La metodología que utilizamos para obtener los DBZP para el sistema Fe'-Phen'-SO₄'-H₂O, fué aplicando el método aproximado de Rojas y González⁽¹⁵⁸⁾. Se estudia primero el sistema Fe'-H₂SO₄-H₂O y después el sistema Fe"-Phen"-H₂SO₄-H₂O según el plan siguiente:

I.- CONSTRUCCION DE LOS DBZP.

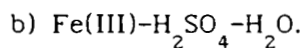
a.-Fe(II)-H₂SO₄-H₂O.

b) Fe(III)-H₂SO₄-H₂O.

c)Cálculo del diagrama tipo Pourbaix para
Fe(III)-Fe(II)-SO₄'-H₂O

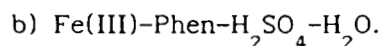
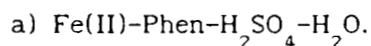
II.-CONSTRUCCION DE LOS DBZP.

a) Fe(II)-Phen-H₂SO₄-H₂O.



c) Cálculo del diagrama tipo Pourbaix para $\text{Fe(III)}-\text{Fe(II)}-\text{SO}_4'-\text{H}_2\text{O}$.

II.-CONSTRUCCION DE LOS DBZP.

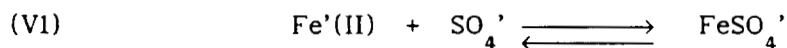


c) Cálculo del diagrama tipo Pourbaix para $\text{Fe(III)}-\text{Fe(II)}-\text{Phen}-\text{SO}_4'-\text{H}_2\text{O}$.

5.2.1.-CONSTRUCCION DEL DBZP PARA EL SISTEMA $\text{Fe}'-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$.

5.2.1.1.- DBZP para el sistema $\text{Fe(II)}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$

Para obtener el DBZP se estudió el comportamiento del Fe(III) en solución acuosa de H_2SO_4 , a partir de la reacción generalizada.



cuya constante generalizada es:

$$K_{\text{FeSO}_4'}^{\text{SO}_4'} = \frac{|\text{FeSO}_4'|}{|\text{SO}_4'| |\text{Fe(II)}'|}$$

De las definiciones de especie generalizada para el equilibrio (VI), podemos establecer que cada una de estas especies involucra una suma de especies químicas. Para estudiar el equilibrio VI es necesario definir una constante de equilibrio generalizado que tome en cuenta la influencia de todos los equilibrios particulares en el sistema, es decir, introduciendo estos efectos en la constante de equilibrio generalizada mediante coeficientes de complejación⁽¹⁴⁹⁾. Abordar el problema de esta manera hace perder claridad en el manejo de especies químicas (porque se manejan sumas de especies químicas), por ello simplificamos el problema desglosando el equilibrio generalizado en un conjunto de equilibrios representativos. Estos equilibrios se establecen utilizando especies predominantes de cada

uno de los conjuntos de especies generalizadas. Las especies generalizadas presentes en la ecuación (1a) se definen a continuación: $Fe'(II) = \sum_i Fe(II)(OH)_i$, representa a todas las especies de Fe(II) que intervienen en equilibrios de hidrólisis; por definición $Fe(II)(OH)_0 = Fe^{2+}$. El comportamiento de estas especies se analiza en función de pH. El predominio de las especies de $Fe'(II)$ se representa en la figura 15, ($pC_{Fe'(II)} = f(pH)$). De este diagrama podemos obtener rápidamente las zonas en que cada especie predomina y las condiciones en que el precipitado $Fe(OH)_2$ puede existir, por esta razón la existencia-predominio de las especies de $Fe'(II)$ depende no solo del pH, sino también de la concentración total de Fe(II). Para facilitar el estudio se selecciona una concentración total de $Fe(II) = 2 \times 10^{-3} M$, esta misma concentración fue utilizada en la preparación de las soluciones para realizar los estudios electroquímicos.

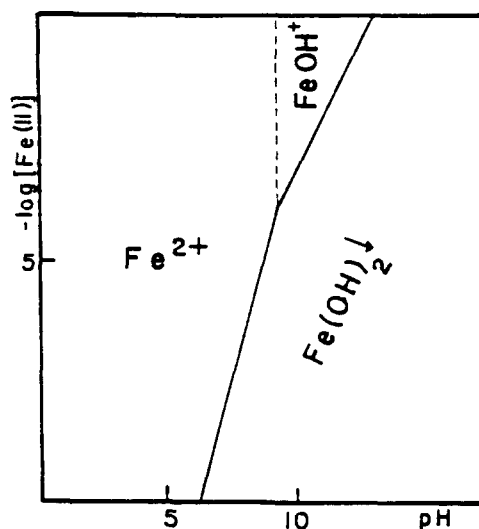


Figura 15.- Diagrama Existencia-Predominio para el sistema $Fe(II)-H_2O$

Para la concentración de hierro seleccionada ($2 \times 10^{-3} M$), sobre el diagrama de la figura 15, se traza una línea paralela al eje de pH a $pC_{Fe(II)} = \text{constante}$, obteniéndose un diagrama unidimensional de zonas de predominio (figura 16)

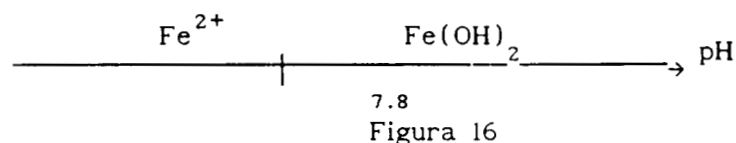


Figura 16

$SO_4' = \sum_j SO_4(H)_j$ representa a todas las especies que provienen de los equilibrios de disociación del ácido sulfúrico en solución acuosa. Si $j=0$, $SO_4(H)_0 = SO_4^{2-}$. Conociendo las constantes de acidez del H_2SO_4 , se establecen las zonas de predominio para estas especies en función del pH; como se muestra en la figura 17.

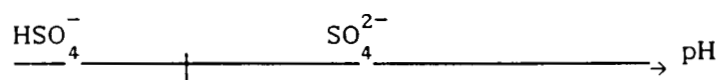


Figura 17. Diagrama unidimensional de zonas de predominio para H_2SO_4 .

$FeSO_4' = \sum_j FeSO_4(H)_j$, si $j=0$ $FeSO_4(H)_0 = FeSO_4$; la especie $FeSO_4'$ representa a todas las especies que se generan por equilibrios de complejación de $Fe(II)$ con SO_4' . Las especies predominantes para este sistema se reportan en la figura 18.

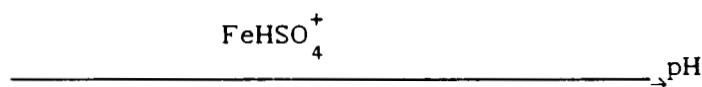


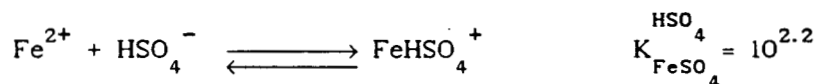
Figura 18.-Diagrama unidimensional de zonas de predominio para $FeSO_4'$.

De la figura 18, observamos que la única especie predominante en todo el intervalo de pH es $FeHSO_4^+$.

Con esta información podemos establecer el conjunto de equilibrios representativos que se pueden generar del equilibrio generalizado (VI) para diferentes intervalos de pH.

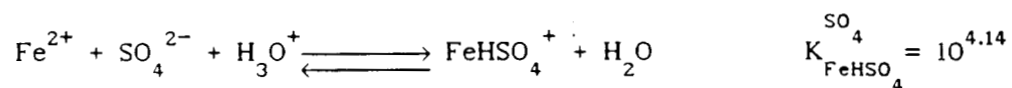
Para construir DBZP ($pSO_4' = f(pH)$) es necesario dibujar la línea correspondiente a la igualdad de la concentración entre el donador ($FeSO_4'$) y el aceptor de la partícula SO_4' ($Fe'(II)$), se obtiene:

$$a: pH < 1.94$$



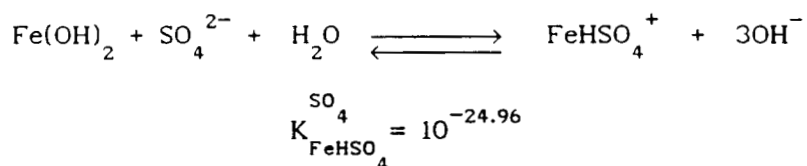
cuando $|\text{Fe}^{2+}| = |\text{FeHSO}_4^+|$ encontramos $\text{pSO}_4' = 2.2$, que en este caso corresponde al $\log K_{\text{FeHSO}_4^+}^{\text{HSO}_4}$.

$$\text{a: } 1.94 < \text{pH} < 7.8$$



si $|\text{Fe}^{2+}| = |\text{FeHSO}_4^+|$, obtenemos $\text{pSO}_4' = 4.14 - \text{pH}$

$$\text{a: } \text{pH} > 7.8$$



si $|\text{FeHSO}_4^+| = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$ se impone $\text{pSO}_4' = 19.739 - 3\text{pH}$

Los equilibrios representativos que hemos obtenido dependen de dos variables pSO_4' y pH , para cuando se impone la concentración de Fe(II) . El DBZP para $\text{Fe(II)}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ se reporta en la figura 19.

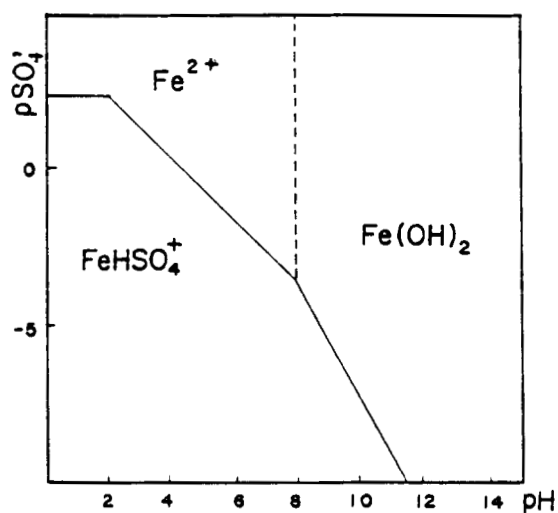
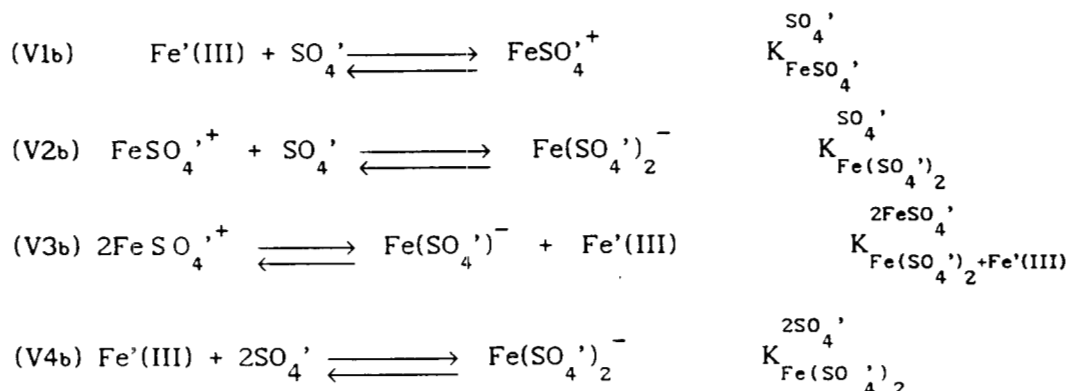


Figura 19.-DBZP para el sistema $\text{Fe(II)}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$, para cuando se impone al sistema una concentración de Fe(II) de $2 \times 10^{-3} \text{ M}$.

En este diagrama reportamos las zonas de predominio para las especies de Fe(II) en ácido sulfúrico, las líneas de equilibrio delimitan estas zonas y la dependencia de estos equilibrios con el pH; así como también las condiciones de precipitación, las cuales dependen de la concentración total de Fe(II) en el sistema. Las líneas de equilibrio que involucran a Fe(OH)_2 , depende fuertemente de la concentración de hierro total, así como también del pH.

5.2.1.2.- DBZP PARA $\text{Fe(III)}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$

El Fe(III) en ácido sulfúrico presenta un comportamiento químico más complejo que el Fe(II). Se ha reportado que forma complejos con diferentes estequiometrías, los equilibrios generalizados que describen este comportamiento son:



Como se indicó antes cada especie generalizada involucra una suma de especies. En cada caso que estamos estudiando, los equilibrios generalizados encierran a un conjunto de equilibrios representativos definidos por sus constantes condicionales. Cada especie generalizada involucrada en las ecuaciones 5.1b, 5.2b, 5.3b y 5.4b, se definen en seguida: $\text{Fe' (III)} = \sum_i \text{Fe(III)(OH)}_i$, si $i=0$, $\text{Fe(III)(OH)}_0 = \text{Fe}^{3+}$, y representa a todas las especies formadas en los procesos de hidrólisis en que interviene el Fe(III). El comportamiento de este sistema lo reportamos por medio de un diagrama de Existencia-Predominio ($\text{pC}_{\text{Fe' (III)}} = f(\text{pH})$); en este sistema es muy importante establecer las condiciones de precipitación del Fe(OH)_3 , el cual depende de la concentración de $\text{Fe(III)}-\text{H}_2\text{O}$.

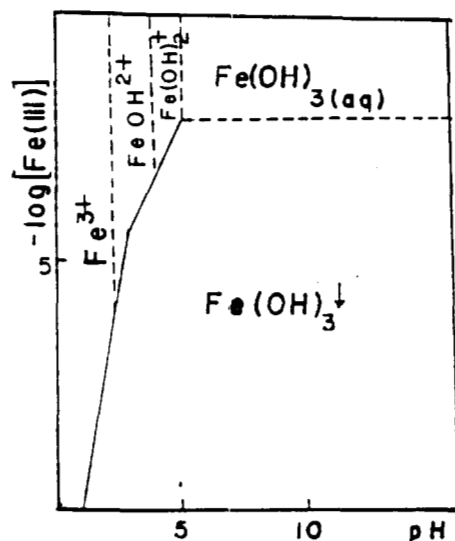


Figura 20.- Diagrama de Existencia-Predominio para Fe(III)-H₂O.

Imponiendo una concentración de $\text{Fe}'(\text{III}) = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$, en la figura 20, podemos obtener rápidamente un diagrama unidimensional en función del pH para $\text{Fe}'(\text{III})$.

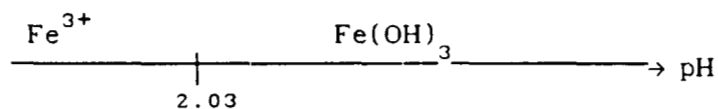


Figura 21.- Diagrama unidimensional para $\text{Fe}'(\text{III})$, cuando $\text{Fe}(\text{III}) = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Si definimos a las especies generalizadas $\text{SO}_4' = \sum \text{SO}_4(\text{H})_j$, $j \in \{1\}$, $\text{FeSO}_4' = \sum_{j=1}^1 \text{FeSO}_4(\text{H})_j$, si $i=0$, $\text{FeSO}_4\text{H}_0 = \text{FeSO}_4^+$; representa a todas las especies que se generan en el equilibrio de complejación de Fe^{3+} con SO_4' con una estequiometría 1:1. En la figura 22 presentamos el predominio de especies en función del pH por medio de un diagrama unidimensional.

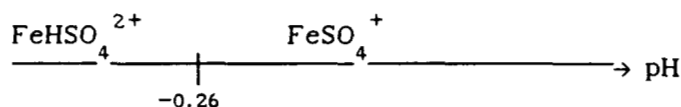


Figura 22.-Diagrama unidimensional de zonas de predominio para FeSO_4' .

Se define a la especie generalizada $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2' = \sum_{j=0} \text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{H})_j$, si $i=0$, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\text{H}_0 = \text{Fe}(\text{SO}_4)_2$; esta especie generalizada representa a todos los productos de complejación de Fe^{3+} con SO_4' , con estequiometría 1:2. Las especies predominantes en función del pH para este sistema se reportan en la figura 23.

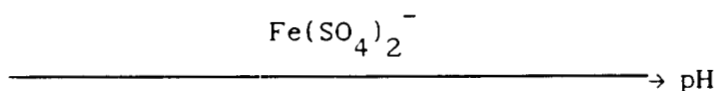
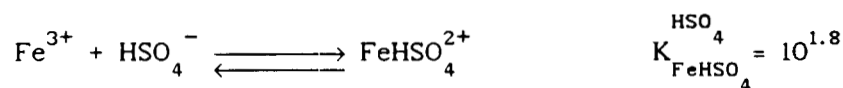


Figura 23.- Diagrama de zonas de predominio para $\text{Fe}(\text{SO}_4')_2$

Conociendo los intervalos de pH en que predominan las especies químicas representadas en cada especie generalizada, se pueden establecer los equilibrios representativos con ellas.

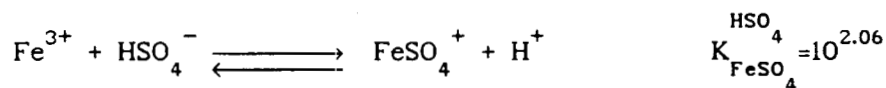
Para el equilibrio generalizado (1b) se encontraron los siguientes equilibrios:

a: $\text{pH} < -0.26$



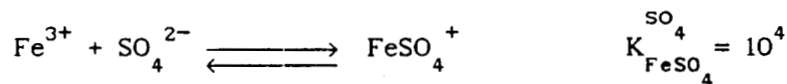
si $|\text{Fe}^{3+}| = |\text{FeHSO}_4^{2+}|$ obtenemos $\text{pSO}_4' = 1.8$

a: $-0.26 < \text{pH} < 1.94$

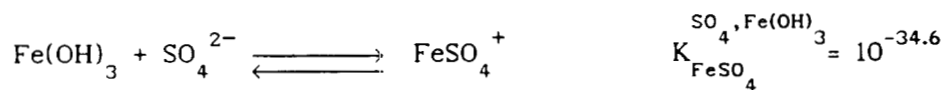


para $|\text{Fe}^{3+}| = |\text{FeSO}_4^+|$ se obtiene $\text{pSO}_4' = \text{pH} + 2.06$

a: $1.94 < \text{pH} < 2.03$



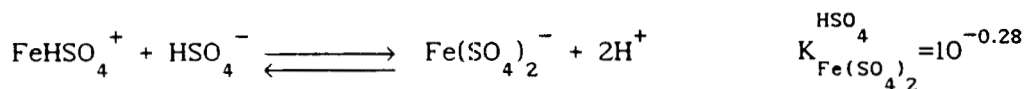
para $|\text{Fe}^{3+}| = |\text{FeSO}_4^+|$ obtenemos $\text{pSO}_4' = 4$



si: $|\text{FeSO}_4^+| = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$, obtenemos $\text{pSO}_4' = 10.099 - 3\text{pH}$

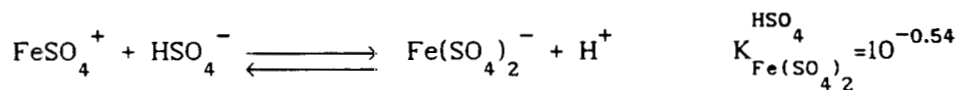
Los equilibrios representativos para el equilibrio generalizado (2b) son:

a: $\text{pH} < -0.26$



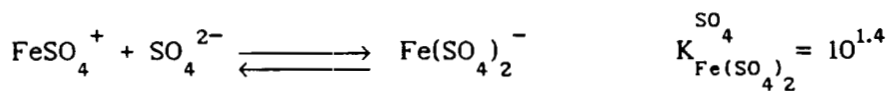
si $|\text{FeSO}_4^+| = |\text{Fe(SO}_4)_2^-|$ obtenemos $\text{pSO}_4' = 2\text{pH} - 0.28$

a: $-0.26 < \text{pH} < 1.94$



si: $|\text{FeSO}_4^+| = |\text{Fe(SO}_4)_2^-|$ obtenemos $\text{pSO}_4' = \text{pH} - 0.54$

a: $1.94 < \text{pH} < 2.03$



si $|\text{FeSO}_4^+| = |\text{Fe(SO}_4)_2^-|$ obtenemos $\text{pSO}_4' = 1.4$

Conociendo las relaciones $\text{pSO}_4' = f(\text{pH})$ para los equilibrios representativos se construye el DBZP

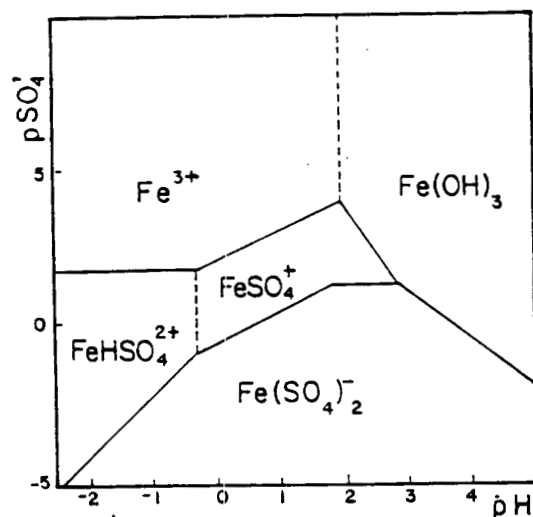


Figura 24.-DBZP para el sistema Fe(III)-H₂SO₄-H₂O.

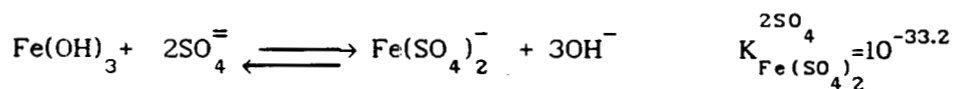
La ecuación generalizada (V.3b) permite analizar la estabilidad del anfolito (FeSO_4^+) en función de la constante de dismutación representado en dicha ecuación. En base a la definición de constante de dismutación se establece que tan estable es el anfolito. Para

valores de $K_{\text{Fe(SO}_4)_2, \text{Fe(III)}}^{2\text{FeSO}_4^+} < 1$ (o bien $\log K_{\text{Fe(SO}_4)_2}^{\text{SO}_4} < \log K_{\text{FeSO}_4^+}^{\text{SO}_4}$),

significa que FeSO_4^+ es estable para $\text{pH} < 2.89$, para $\text{pH} > 2.89$ observamos que la constante para el equilibrio (3b) adopta valores

$K_{\text{Fe(SO}_4)_2, \text{Fe(III)}}^{2\text{FeSO}_4^+} > 1$, esto significa, que el anfolito es inestable. En

consecuencia para valores superiores de pH se propone analizar el equilibrio generalizado (V.4b), y establecer el comportamiento del sistema de acuerdo al equilibrio representativo:

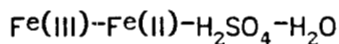


si $|\text{Fe(SO}_4)_2| = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$ obtenemos $\text{pSO}_4' = 5.7495 - 3/2\text{pH}$

Con estas relaciones completamos el estudio termodinámico del DZBP del sistema.

En la figura 24, mostramos las zonas de predominio para las especies químicas de $\text{Fe(III)}-\text{SO}_4'$ con diferentes estequiometrías. En el podemos observar que existen líneas de equilibrio que dependen de pH y otras que son independientes, pero que no dependen de la concentración de Fe(III) total. Sin embargo los equilibrios que involucran a la especie Fe(OH)_3 dependen no solo del pH sino también de la concentración de Fe(III) total en el sistema. Estas líneas de equilibrio fueron calculados para una concentración total de $\text{Fe(III)}=2 \times 10^{-3} \text{ M}$, por lo tanto al cambiar, ésta, la posición de las líneas puede modificarse.

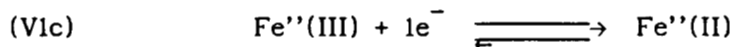
5.2.1.3.-CONSTRUCCION DE DIAGRAMA TIPO POURBAIX PARA EL SISTEMA



Hemos llamado a nuestros diagramas $E = f(\text{pH})$, diagramas tipo Pourbaix, porque además de considerar la variación de las propiedades electroquímicas de las especies químicas con diferente grado de oxidación en función de las propiedades de hidrólisis, como lo hace Pourbaix, se involucran equilibrios de complejación que estas especies forman con los ligandos en la disolución.

Los diagramas tipo Pourbaix se obtienen conociendo los DBZP para el $\text{Fe(II)}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe(III)}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$. Para una concentración de $\text{Fe}' = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$ impuesta, por ejemplo podemos establecer equilibrios entre las especies químicas predominantes que tienen diferentes estados de oxidación.

Se establece un equilibrio electroquímico generalizado:



donde $\text{Fe}''(\text{III})$ y $\text{Fe}''(\text{II})$, son especies generalizadas que representan cada una, a todas las especies químicas que intervienen en equilibrios de hidrólisis y de complejación con SO_4' . Por su definición cada especie generalizada se representa como la sumatoria

de una combinación lineal de especies que tienen el mismo grado de oxidación, por ejemplo: $Fe'''(III) = \sum_{i=0}^{i=3} Fe(OH)_i + \sum_{j=0}^{j=1} FeSO_4(H)_j + \sum_{j=0} [FeSO_4]_2(H)_j$ y $Fe''(II) = \sum_{i=0}^{i=2} Fe(OH)_i + \sum_{j=0}^{j=1} FeSO_4(H)_j$. Analizando estas expresiones podemos darnos cuenta que el problema que estudiamos es complicado debido a la composición del sistema. El equilibrio generalizado puede simplificarse si lo estudiamos como un conjunto de equilibrios representativos, para lo cual es necesario establecer las especies predominantes a través del diagrama $pSO'_4 = f(pH)$ para cada estado de oxidación de hierro, estos diagramas (DBZP) están reportados en las figuras 19 y 24.

Conocer que especies predominan en un sistema que depende de dos variables (pSO'_4 y pH) ya que la concentración de hierro generalizado fué impuesta, no es trivial. Para simplificar el tratamiento se trabajó bajo amortiguamiento de SO'_4 , que en este caso se fijó en 1M. Esto significa prácticamente que la concentración total de sulfatos sin complejar con hierro es 1M (ya que la concentración de hierro total es de $2 \times 10^{-3}M$). Una manera rápida de obtener las especies predominantes para $Fe'''(III)$ y $Fe''(II)$, consiste en trazar una línea paralela al eje del pH sobre el DBZP en cada caso para un $pSO'_4 = 0.0$. Con este procedimiento obtenemos un diagrama unidimensional donde las especies predominantes solo dependen del pH .

El resultado que obtuvimos para $Fe(II)-H_2SO_4-H_2O$ fue:

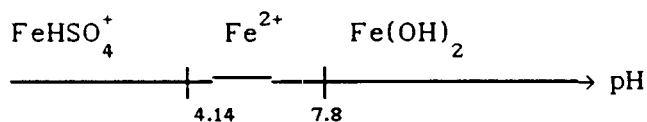


Figura 25.-Diagrama de zonas de predominio unidimensional para el sistema $Fe(II)-H_2SO_4-H_2O$.

Para el sistema $\text{Fe(III)}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$.

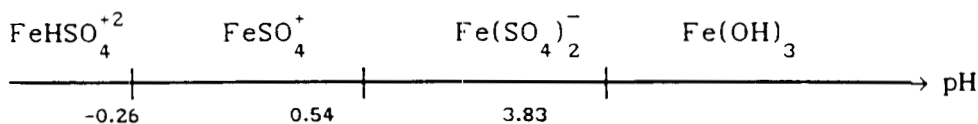
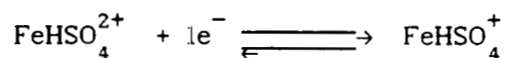


Figura 26.-Diagrama de zonas de predominio unidimensional para el sistema $\text{Fe(III)}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$.

Con la ayuda de estos diagramas, podemos establecer los equilibrios redox representativos que forman parte del equilibrio electroquímico generalizado (V.1c), conociendo a las especies químicas predominantes en cada uno de los intervalos de pH en donde éstas existen, también se pueden conocer los potenciales formales de estos sistemas utilizando la ecuación de Nernst. Con estas relaciones se construyó el Diagrama tipo Pourbaix; los potenciales allí reportados están referidos al electrodo estándar de hidrógeno (ESH).

De Acuerdo a los intervalos de predominancia de las especies de Fe(III) y Fe(II) en función del pH, se determinaron los equilibrios electroquímicos, éstos se reportan a continuación:

a: $\text{pH} < -0.26$



La ecuación de Nernst que describe este equilibrio es:

$$E = E^0_{\text{FeHSO}_4^{2+}/\text{FeHSO}_4^+} + 0.059 \log \frac{|\text{FeHSO}_4^{2+}|}{|\text{FeHSO}_4^+|}$$

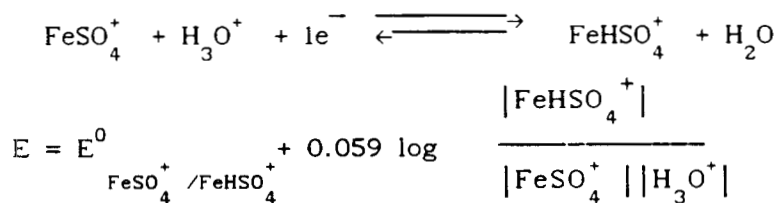
para calcular el valor del potencial estándar (E^0) de las especies químicas de Fe' con diferente estado de oxidación, utilizamos las constantes de complejación de los compuestos involucrados.

$$E_{\text{FeHSO}_4^{2+}/\text{FeHSO}_4^+}^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \log \frac{K_{\text{FeHSO}_4^+}}{K_{\text{FeHSO}_4^{2+}}} = 0.7936 \text{ V}$$

donde $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.77 \text{ V/ESH}$. Sustituyendo el potencial estándar del par en cuestión en la ecuación del potencial formal para el equilibrio estudiado y suponiendo que $|\text{FeHSO}_4^{2+}| = |\text{FeHSO}_4^+|$ encontramos la expresión de $E=f(\text{pH})$.

$$E = 0.7936 \text{ V} \quad (\text{en este caso } E \text{ no depende de pH}).$$

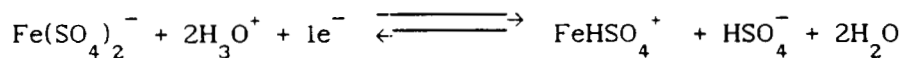
$$a: -0.26 < \text{pH} < 0.54$$



E^0 se determinó de la misma manera que el primer equilibrio redox. La relación para $E=f(\text{pH})$ que encontramos para este equilibrio fué:

$$E = 0.7782 - 0.059\text{pH}$$

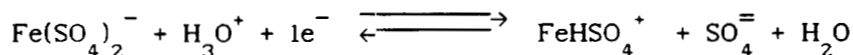
$$a: 0.54 < \text{pH} < 1.94$$



$$E = E_{\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-/\text{FeHSO}_4^+}^0 + 0.059 \log \frac{|(\text{FeSO}_4)_2^-| |\text{H}_3\text{O}^+|^2}{|\text{FeHSO}_4^+| |\text{HSO}_4^-|}$$

$$E = 0.81012 - 0.118\text{pH}$$

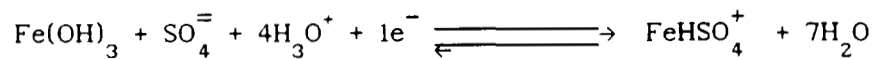
$$a: 1.94 < \text{pH} < 3.83$$



$$E = E^0_{\text{Fe(SO}_4)_2^- / \text{FeHSO}_4^+} + 0.059 \log \frac{|(\text{FeSO}_4)_2^+| |\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{FeHSO}_4^+| |\text{SO}_4^-|}$$

$$E = 0.69566 - 0.059\text{pH}$$

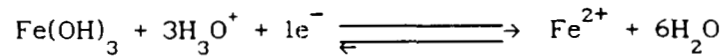
$$a: 3.83 < \text{pH} < 4.14$$



$$E = E^0_{\text{Fe(OH)}_3 / \text{FeHSO}_4^+} + 0.059 \log \frac{|\text{SO}_4^{=2-}| |\text{H}_3\text{O}^+|^4}{|\text{FeHSO}_4^+|}$$

$$\text{cuando } |\text{FeHSO}_4^+| = 2 \times 10^{-3} \text{M}; E = 1.3761 - 0.236\text{pH}$$

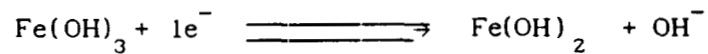
$$a: 4.14 < \text{pH} < 7.8$$



$$E = E^0_{\text{Fe(OH)}_3 / \text{Fe}^{2+}} + 0.059 \log \frac{|\text{H}_3\text{O}^+|^3}{|\text{Fe}^{2+}|}$$

$$E = 1.1299 - 0.177\text{pH}$$

$$a: \text{pH} > 7.8$$



$$E = E^0_{\text{Fe(OH)}_3 / \text{Fe(OH)}_2} + 0.059 \log \frac{1}{|\text{OH}^-|}$$

$$E = 0.2095 - 0.059\text{pH}$$

Con estas expresiones se describen los equilibrios electroquímicos que nos permitieron construir el diagrama $E=f(\text{pH})$ que se reporta en la figura 27.

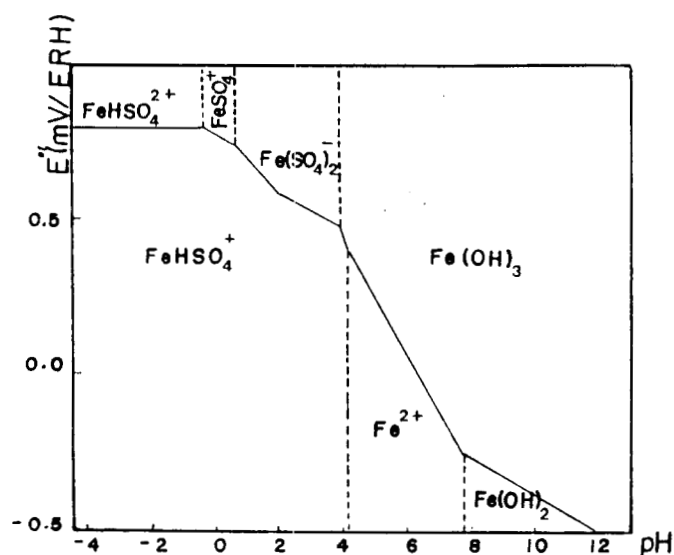


Figura 27.- Diagrama tipo Pourbaix para Fe(III)-Fe(II)-H₂SO₄-H₂O, manteniendo la concentración de Fe'=2x10⁻³M.

En presencia de sulfatos totales (1M), se observa que el potencial formal se hace más reductor conforme el pH aumenta. A pH<3.83, la línea de potencial formal involucra especies solubles de Fe(III) o de Fe(II), de la misma concentración, indicando con esto que este potencial no depende de la concentración de Fe', solo depende de la concentración de sulfatos totales.

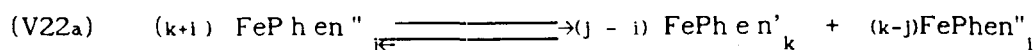
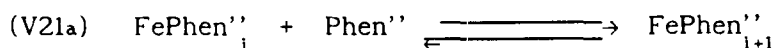
Por otro lado a partir de 3.83 < pH < 7.8, el potencial formal involucra a la especie sólida Fe(OH)₃ en equilibrio con especies solubles de Fe(II). La línea de potencial formal se ha trazado considerando una concentración de Fe'=2x10⁻³M, entonces el potencial en este intervalo de pH, además de depender de la concentración de SO₄ totales, también depende de la concentración de Fe(II).

Las líneas punteadas delimitan las zonas de predominio de especies químicas con el mismo grado de oxidación, esto significa que la fracción molar de la especie predominante es la mayor.

5.2.2.-CONSTRUCCION DE DBZP PARA EL SISTEMA Fe"-phen"-H₂SO₄-H₂O.

5.2.2.1.-DBZP PARA EL Fe(II)-Phen"-H₂SO₄-H₂O

En este caso analizamos la influencia de la hidrólisis y la presencia de sulfatos sobre la estabilidad de los complejos Fe"-Phen". Para establecer el comportamiento del sistema definimos una serie de equilibrios generalizados:



donde $\text{FePhen}'' = \sum_{i=0}^{i=2} \sum_{j=0} \text{Fe(Phen(H))}_{j,i+1}$; $i \in \{0,1,2\}$ y $j \in \{0\}$; puesto que no existen reportados complejos mixtos. $\text{Phen}'' = \sum_{j=0} \text{Phen(H)}_j$; si $j=0$ por

definición $\text{PhenH}_0 = \text{Phen}$.

De la misma manera que para el sistema Fe'-H₂SO₄-H₂O, los equilibrios generalizados se han estudiado a través de equilibrios representativos. Para esto es necesario conocer los intervalos de pH en que una especie química predomina. Ya que las especies predominantes de Fe"(II) y Fe"(III) dependen del pH y pSO₄', el DBZP representa las zonas de predominio de las especies químicas. Con el objeto de simplificar el problema se amortigua (se fija la concentración) en SO₄', con esto pasamos de un DBZP a un diagrama unidimensional en función del pH a pSO₄' constante.

Para el Fe"(II) se obtuvo un diagrama que se reporta en la figura 28. Este DZP se construyó apartir de la figura 19, trazando una línea paralela al eje de pH, para la condición de amortiguamiento

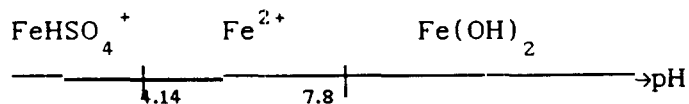


Figura 28. DZP unidimensional para el sistema Fe-SO₄'-H₂O a pSO₄' impuesto.

Phen" representa a todas las especies que provienen de equilibrios ácido-base en que interviene la Phen. Se estableció el predominio de estas especies en solución a partir de sus constantes de

acidez⁽⁸⁰⁾, los resultados se reportan en el diagrama representado en la figura 29.

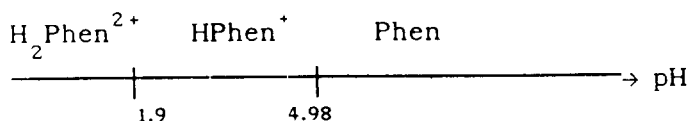
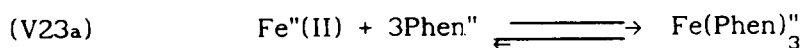


Figura 29. DZP unidimensional para Phen".

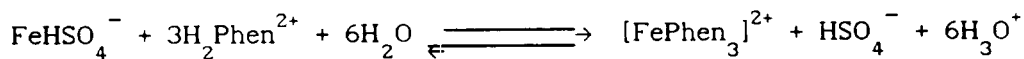
Este diagrama muestra que el comportamiento de Phen" no depende de la concentración de SO_4' .

También se estudiaron las condiciones en que predominan las especies químicas representadas por $\text{Fe(Phen)}''_{i+1}$. En la literatura no se reportan constantes de formación para complejos mixtos de Fe(Phen)_{i+1} con H, éstas son las únicas especies que pertenecen a $\text{Fe(Phen)}''_{i+1}$. El estudio detallado del equilibrio de dismutación generalizado (2a) permite establecer que tanto para $j=1$ como para $j=2$, la constante de dismutación generalizada es >1 , para todo el rango de pH, indicando con esto que los complejos de Fe(Phen) y Fe(Phen)_2 no son estables, por lo que, el DBZP se reduce al estudio del sistema:



Los equilibrios representativos en función del pH para éste equilibrio generalizado son:

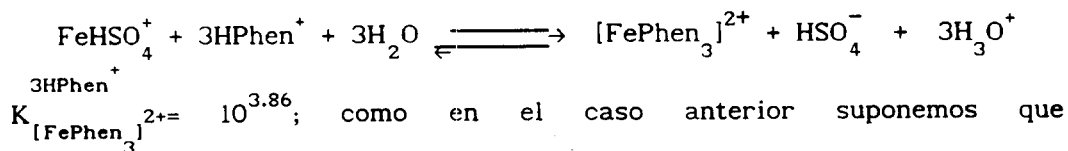
a: $\text{pH} < 1.9$



$$K_{[\text{FePhen}_3]^{2+}}^{\frac{3\text{H}_2\text{Phen}^{2+}}{2}} = 10^{-1.84}, \text{ si consideramos } |\text{FeHSO}_4^+| = |\text{FePhen}_3^{2+}| \text{ y } \text{pSO}_4' = 0$$

$$\text{encontramos } \text{pPhen}'' = 2\text{pH} - 0.613$$

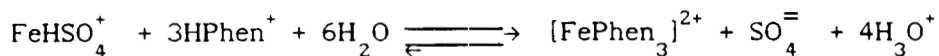
a: $1.9 < \text{pH} < 1.94$



las concentraciones de las especies de Fe'' son iguales y bajo las mismas condiciones de amortiguamiento en SO_4' , encontramos que

$$p\text{Phen}'' = \text{pH} + 1.286$$

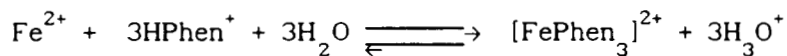
$$a: 1.94 < \text{pH} < 4.14$$



$K_{[\text{FePhen}_3]^{2+}}^{3\text{HPhen}^+} = 10^{1.92}$; manteniendo la suposición hecha para el equilibrio anterior obtenemos

$$p\text{Phen}'' = 4/3 \text{pH} + 0.64$$

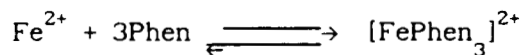
$$a: 4.14 < \text{pH} < 4.98$$



$K_{[\text{FePhen}_3]^{2+}}^{3\text{HPhen}^+} = 10^{6.06}$; la relación que obtuvimos fué

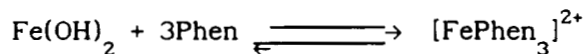
$$p\text{Phen}'' = \text{pH} + 2.02$$

$$a: 4.98 < \text{pH} < 7.8$$



$K_{[\text{FePhen}_3]^{2+}}^{3\text{Phen}} = 10^{21}$; se obtuvo una relación de $p\text{Phen}'' = 7$

$$a: \text{pH} > 7.8$$



$K_{[\text{FePhen}_3]^{2+}}^{3\text{Phen}} = 10^{5.9}$; si $[\text{FePhen}_3^{2+}] = 2 \times 10^{-3} \text{M}$, se obtiene una relación

$$p\text{Phen}'' = 12.1996 - 2/3\text{pH}$$

Por medio de este estudio se obtuvieron las relaciones funcionales a través de la constante condicional, $p\text{Phen}'' = f(\text{pH})$ que nos permitieron construir DBZP para este sistema estudiado.

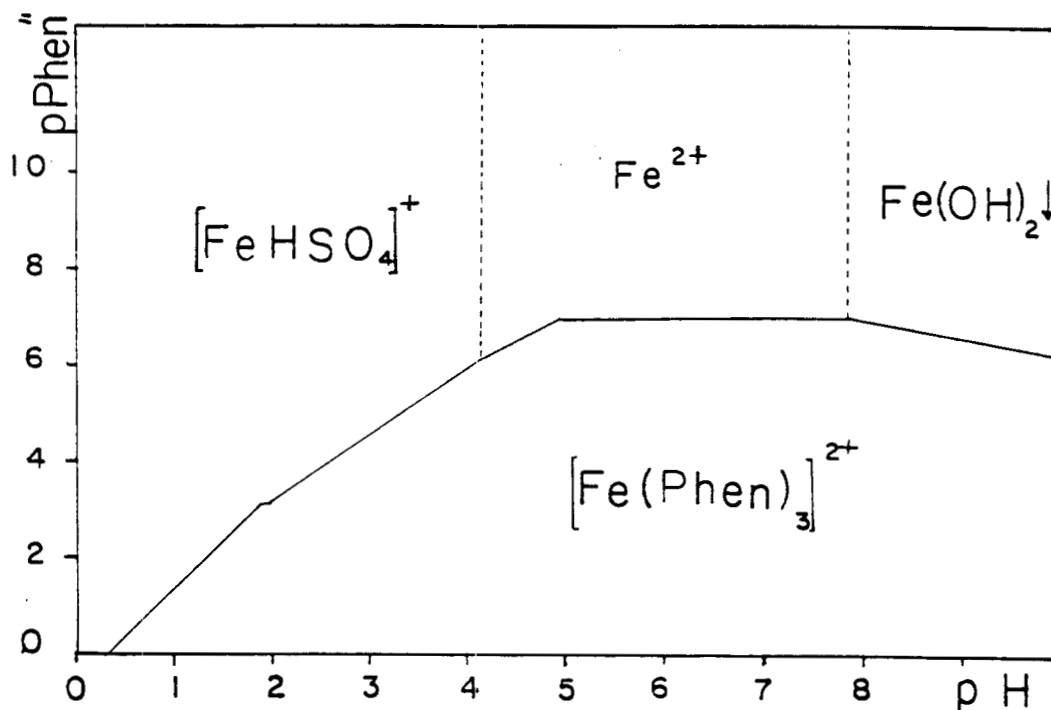


Figura 30.-DBZP para el sistema $\text{Fe}(\text{II})\text{-Phen}^{\text{H}}\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, con amortiguamiento en Sulfatos (1M).

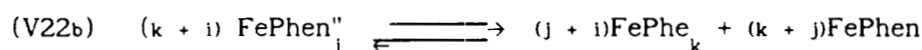
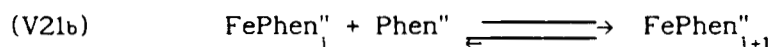
En el diagrama se muestra las condiciones de predominio de los complejos de $\text{Fe-Phen}^{\text{H}}$ en función del pH en presencia de $\text{SO}_4^{2-} = 1\text{M}$. Es interesante hacer notar que pese a que, aún considerando condiciones de saturación con respecto a la fenantrolina (aproximadamente 0.1), en medio muy ácido ($\text{pH} < 0.8$), el complejo de $\text{Fe-Phen}^{\text{H}}$ no es predominante en este intervalo de pH. El complejo FeHSO_4^+ existe en mayor proporción, aunque el $[\text{FePhen}_3]^{2+}$ presente constantes de formación altas⁽⁹⁸⁾. A $\text{pH} > 0.8$ y para $\text{pPhen}^{\text{H}} = 1$, el complejo de $\text{Fe-Phen}^{\text{H}}$ ya puede ser predominante.

También en este diagrama, se muestra que cuando se trabaja con soluciones de H_2SO_4 1M y a bajas concentraciones de Phen (0.1M), si se realiza un estudio para dichas condiciones en función del pH, las especies químicas que predominan son los productos de complejación del

Fe' con SO_4' y de hidrólisis. La línea de precipitación que se reporta en el diagrama, fué calculada considerando una concentración de Fe total de $2 \times 10^{-3} \text{M}$, ésta línea puede modificarse de acuerdo a la concentración que Fe total adopte.

5.2.2.2.-DBZP PARA $\text{Fe(III)-Phen}''\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

El diagrama fué construido a partir del estudio de las reacciones generalizadas de:



La especie generalizada Phen'' ya fué definida anteriormente y las especies predominantes en función del pH estan reportadas en la figura 24.

FePhen''_i representa la suma de todas las especies provenientes de equilibrios de complejación (con Phen'' y SO_4') e hidrólisis. Cuando $i=0$, $\text{FePhen}''_0 = \text{Fe}'(\text{III})$. Para encontrar las especies que predominan de ésta especie generalizada, se siguió la misma metodología que en el caso de $\text{Fe}'(\text{II})$ presentada en el apartado (5.2.2.1).

Las especies predominantes de $\text{Fe}''(\text{III})$ se reportan en función de pH, en un diagrama unidimensional, considerando un amortiguamiento en sulfatos de 1M.

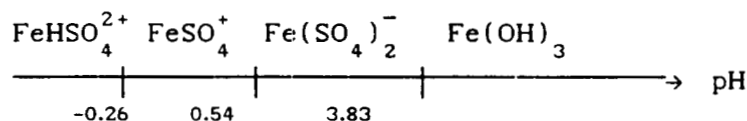


Figura 5.31.-DZP unidimensional para el sistema $\text{Fe(III)-SO}_4'\text{-H}_2\text{O}$, con pSO_4' impuesto.

$\text{FePhen}''_i = \sum_{j=0}^{i=3} \sum_{j=0} \text{Fe(Phen(H)}_j)_i$, en este caso no se tiene evidencias de que se formen complejos mixtos estables, por esta razón solo

estudiamos a las especies químicas como Fe(Phen)_j , es decir, para cuando $j=0$. Este mismo criterio se aplicó a los compuestos sucesivos FePhen_{i+1} y a los que se forman como productos de dismutación de anfolitos. Estudiando a estos equilibrios obtuvimos una sola especie predominante en todo el intervalo de pH.

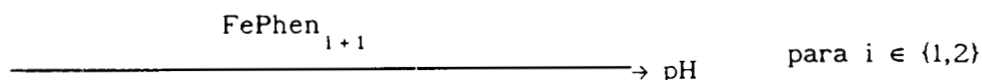
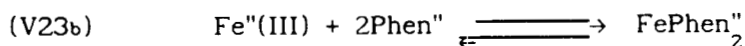


Figura 32.- DZP unidimensional para FePhen'' .

Para establecer el comportamiento del sistema $\text{Fe(III)-Phen}''\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, se estudiaron todas las combinaciones particulares de la ecuación generalizada(1b), y se encontró que para cuando $i=1$, la $K_{\frac{(k+1)\text{FePhen}''}{(j-1)\text{FePhen}''_k, (k+j)\text{FePhen}''_1}} > 1$ considerando el equilibrio (2b) en todo el intervalo de pH. Entonces $[\text{FePhen}]^{3+}$ no es estable y esto permite estudiar el siguiente equilibrio:



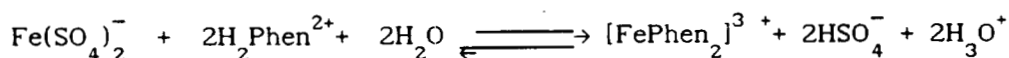
En base a este equilibrio generalizado, se establecieron los equilibrios representativos en función del pH que en seguida presentamos:

$$a: -0.26 < \text{pH} < 0.54$$

$\text{FeSO}_4^+ + 2\text{H}_2\text{Phen}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{FePhen}_2]^{3+} + \text{HSO}_4^- + 3\text{H}_3\text{O}^+$
con $K_{\frac{2\text{Phen}''}{[\text{FePhen}_2]^{3+}}} = 10^{4.42}$. Si suponemos que las especies químicas de Fe'' en solución están en igual concentración encontramos una relación de

$$\text{pPhen}'' = 3/2\text{pH} - 2.21$$

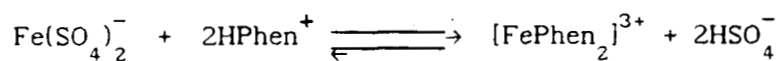
$$a: 0.54 < \text{pH} < 1.9$$



con $K_{[\text{FePhen}_2]}^{2\text{Phen}''} = 10^{-3.88}$. Haciendo la misma suposición del caso

anterior tenemos: $\text{pPhen}'' = \text{pH} - 1.94$

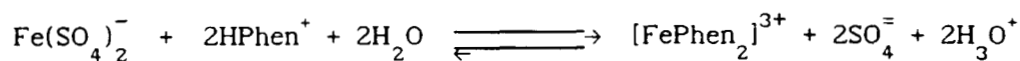
$$a: 1.9 < \text{pH} < 1.94$$



$$K_{[\text{FePhen}_2]}^{2\text{Phen}''} = 10^{-0.08}$$

$$\text{pPhen}'' = -0.04$$

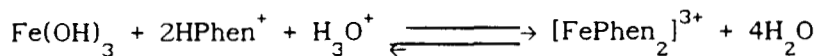
$$a: 1.94 < \text{pH} < 3.83$$



$$K_{[\text{FePhen}_2]}^{2\text{Phen}''} = 10^{3.96}$$

$$\text{pPhen}'' = \text{pH} - 1.98$$

$$a: 3.83 < \text{pH} < 4.98$$

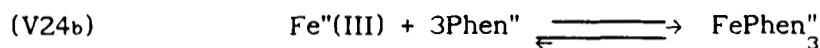


$$K_{[\text{FePhen}_2]}^{2\text{Phen}''} = 10^{-9.19}; \text{ si } |[\text{FePhen}_2]^{3+}| = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

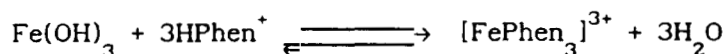
$$\text{pPhen}'' = 3.77 - 1/2\text{pH}$$

Para $\text{pH} > \log K_{(j-1)\text{FePhen}''_k, (k-j)\text{FePhen}''_l}^{(k-1)\text{FePhen}''_j}$ y para el equilibrio (2b),

cuando $j=2$, entonces la especie $[\text{FePhen}_2]^{3+}$ no es estable y se estudia el equilibrio generalizado:



$$a: 3.83 < \text{pH} < 4.98$$

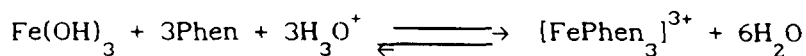


con $K_{[\text{FePhen}_3]}^{3\text{Phen}''} = 10^{2.86}$. Si fijamos la concentración de

$[\text{FePhen}_3^{3+}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$, encontramos

$$\text{pPhen}'' = 1.75$$

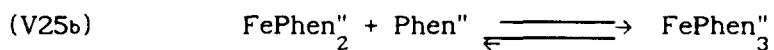
$$\text{a: pH} > 4.98$$



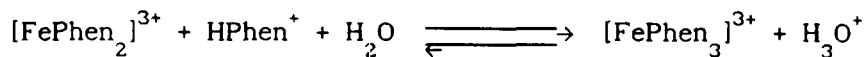
con $K_{[\text{FePhen}_3]}^{3\text{Phen}''} = 10^{-24.5}$. Suponiendo la misma concentración que en el equilibrio anterior; obtenemos:

$$\text{pPhen}'' = 6.9336 - \text{pH}$$

También se estudio el equilibrio sucesivo generalizado en el intervalo de pH y para un $\text{pSO}_4' = 0$. Se encontró:



este equilibrio se estudio en función del pH. En seguida se reportan los equilibrios representativos:



$$K_{[\text{FePhen}_3]}^{\text{Phen}''} = 10^{-2.28}$$

$$\text{pPhen}'' = \text{pH} - 2.28$$

Con este conjunto de equilibrios representativos, construimos el DBZP para el sistema $\text{Fe(III)-Phen}''\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, que se reporta en la figura 33.

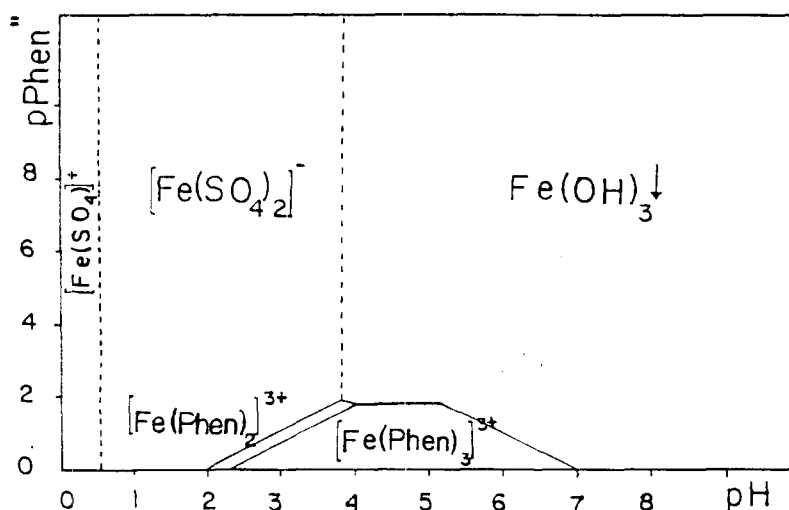


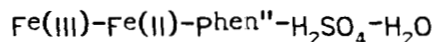
Figura 33.-DBZP para el sistema Fe(III)-Phen"-H₂SO₄-H₂O.

En este diagrama se reportan las zonas de predominio de especies químicas de Fe(III) complejoado con Phen" y la influencia que tienen los aniones del H₂SO₄ en la estabilidad de éstos. El diagrama se construyó con un amortiguamiento en sulfatos(1M) y a concentración de Fe(III)= 2×10^{-3} M fija. Se observa que $SO_4^{=}$, tiene una gran influencia sobre la estabilidad de las especies predominantes de Fe-Phen", aunque tienen constantes de complejación altas.

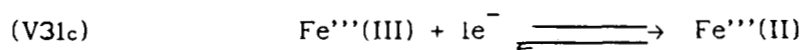
Cuando se estudia este diagrama bajo condiciones de saturación en Phen" (0.1M) y a pH muy ácido (pH<2.8), los complejos FePhen₁" no son predominantes, aunque Phen"/Fe>100. Los complejos Fe-SO₄' son los que se encuentran en mayor proporción. Pero a pH>2.8 los complejos de Fe-Phen" son predominantes, hasta pH ~ 6. Para valores mayores de pH, encontramos que el precipitado de Fe(OH)₃ es el que existe en las condiciones de Phen" que hemos mencionado.

También es importante hacer notar que si la concentración de Phen" es menor (pPhen">1.75) los complejos solubles de Fe-SO₄' son los que predominan hasta un pH=3.83. En este punto aparece la línea de equilibrio entre las especies solubles y el precipitado. La posición de esta línea de equilibrio depende de la concentración de Fe(III) total que en nuestro caso fué de 2×10^{-3} M.

5.2.2.3.-CALCULO DEL DIAGRAMA TIPO POURBAIX PARA



Para obtener el diagrama tipo Pourbaix se hacen consideraciones similares que para el diagrama 5.13. Se obtuvo el diagrama $E=f(\text{pH})$, considerando un equilibrio electroquímico generalizado:



donde $\text{Fe}'''(\text{III})$ representa a todas las especies de Fe(III) provenientes de la hidrólisis y complejación con SO_4' y Phen'' en

solución. $\text{Fe}'''(\text{III}) = \sum_{i=0}^{i=3} \text{Fe(OH)}_i + \sum_{j=0}^{j=2} \text{Fe(SO}_4')_j + \sum_{i=0}^{i=2} \text{Fe(Phen}'')_{i+1}$. De igual

manera se define a $\text{Fe}'''(\text{II}) = \sum_{i=0}^{i=2} \text{Fe(OH)}_i + \sum_{j=0}^{j=1} \text{FeSO}_4(\text{H})_j + \sum_{i=0}^{i=2} \text{Fe(Phen)}_{i+1}$ la cual representa a todas las especies de Fe(II) presentes en la solución.

Para establecer a las especies predominantes, en cada estado de oxidación, es necesario imponer una condición de amortiguamiento en Phen'' de 0.1M. Sobre los diagramas DBZP (30 y 33) se traza una línea a $\text{pPhen}''=1$. Los puntos de cruce con las líneas de equilibrio indican las zonas de predominancia para las especies químicas de Fe(III) y Fe(II) . Como estos diagramas antes mencionados fueron contruidos con amortiguamiento en sulfatos (1M), esta condición también se aplica al estudio de nuestro actual sistema. Es decir para calcular el diagrama tipo Pourbaix que nos interesa se trabajó en condiciones de doble amortiguamiento y además a una concentración fija de $\text{Fe}'''=2 \times 10^{-3}\text{M}$.

Para el sistema $\text{Fe(II)}-\text{Phen}''-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ obtuvimos:

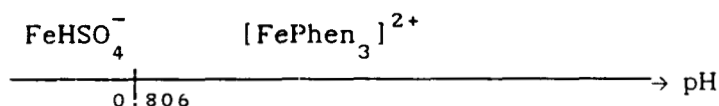


Figura 34.- DBZP para $\text{Fe(II)}-\text{Phen}''-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$, con amortiguamiento en $\text{pSO}_4'=0$, $\text{pPhen}''=1$ y Fe(II) total de $2 \times 10^{-3}\text{M}$.

Para Fe(III)-Phen"-H₂SO₄-H₂O

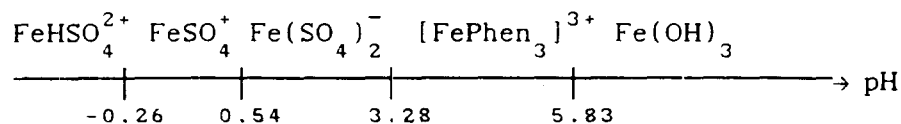
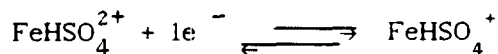


Figura 35.- DZP para Fe(III)-Phen"-H₂SO₄-H₂O, con doble amortiguamiento en pSO₄' y pPhen", y fijando una concentración de Fe(III) total de 2x10⁻³M.

Con la ayuda de estos diagramas, se establecieron los equilibrios electroquímicos representativos para el sistema, la ecuación de Nernst correspondiente y las relaciones E=f(pH), que permitieron conocer el potencial formal del sistema en estudio.

a: pH < -0.26



La ecuación de Nernst para este equilibrio es:

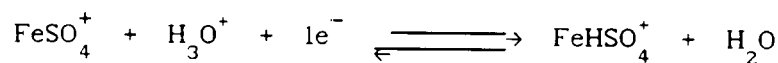
$$E = E_{\text{FeHSO}_4^{2+}/\text{FeHSO}_4^+}^0 + 0.059 \log \frac{|\text{FeHSO}_4^{2+}|}{|\text{FeHSO}_4^+|}$$

$$E_{\text{FeHSO}_4^{2+}/\text{FeHSO}_4^+}^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \log \frac{K_{\text{FeHSO}_4^{2+}}}{K_{\text{FeHSO}_4^+}}$$

considerando E⁰ = 0.77V

sustituyendo E⁰ en el potencial formal obtenemos E = 0.7936V

$$a: -0.26 < \text{pH} < 0.54$$

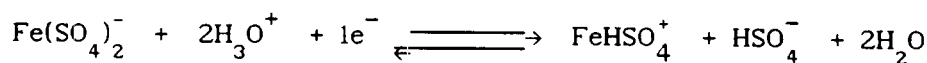


$$E = E_{\text{FeSO}_4^+/\text{FeHSO}_4^+}^0 + 0.059 \log \frac{|\text{FeSO}_4^+| |\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{FeHSO}_4^+|}$$

$$E_{\text{FeSO}_4^+/\text{FeHSO}_4^+}^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.059 \log \frac{K_{\text{FeHSO}_4^+}}{K_{\text{FeSO}_4^+} K_{a_2}} = 0.7782\text{V}$$

$$E = 0.7782 - 0.059\text{pH}$$

$$a: 0.54 < \text{pH} < 0.806$$

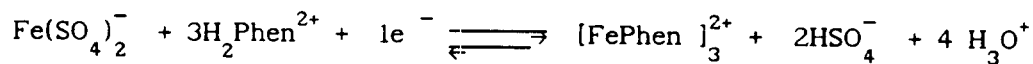


$$E = E_{\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-/\text{FeHSO}_4^+}^0 + 0.059 \log \frac{|\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-| |\text{H}_3\text{O}^+|^2}{|\text{FeHSO}_4^+| |\text{HSO}_4^-|}$$

$$E_{\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-/\text{FeHSO}_4^+}^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.059 \log \frac{K_{\text{FeHSO}_4^+} K_{a_2}}{K_{\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-}} = 0.81012\text{V}$$

$$E = 0.81012 - 0.118\text{pH}$$

$$a: 0.806 < \text{pH} < 1.9$$

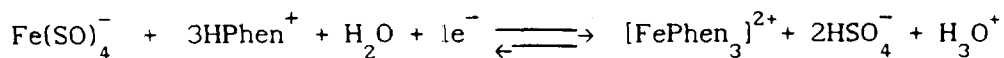


$$E = E_{\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-/[\text{FePhen}_3]^{2+}}^0 + 0.059 \log \frac{|\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-| |\text{Phen}^{2+}|^3}{|[\text{FePhen}_3]^{2+}| |\text{HSO}_4^-|^2 |\text{H}_3\text{O}^+|^4}$$

$$E_{\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-/[\text{FePhen}_3]^{2+}}^0 = 0.77\text{V} + 0.059 \log \frac{K_{[\text{FePhen}_3]^{2+}} K_{\text{Phen}}^3}{K_{\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-} K_{a_2}} = 0.70156\text{V}$$

$$E = 0.5246 + 0.236\text{pH}$$

$$a: 1.9 < \text{pH} < 1.94$$

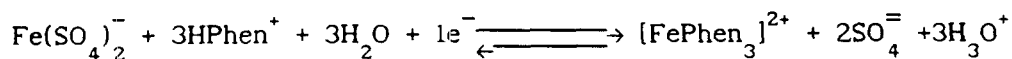


$$E = E_{\text{Fe}(\text{SO}_4)_4^- / [\text{FePhen}_3]^{2+}}^0 + 0.059 \log \frac{|\text{Fe}(\text{SO}_4)_4^-| |\text{Phen}^+|^3}{|[\text{FePhen}_3]^{2+}| |\text{HSO}_4^-| |\text{H}_3\text{O}^+|}$$

$$E_{\text{Fe}(\text{SO}_4)_4^- / [\text{FePhen}_3]^{2+}}^0 = 0.77 + 0.059 \log \frac{K_{[\text{FePhen}_3]^{2+}}^{3\text{HPhen}} |K_{a1}^{\text{Phen}}|^3}{K_{\text{Fe}(\text{SO}_4)_4^-} K_{\text{HSO}_4^-}} = 1.0378\text{V}$$

$$E = 0.8608 + 0.059 \text{ pH}$$

$$a: 1.94 < \text{pH} < 3.0$$

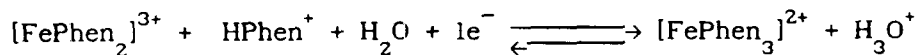


$$E = E_{\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^- / [\text{FePhen}_3]^{2+}}^0 + 0.059 \log \frac{|[\text{FePhen}_3]^{2+}|^2 |\text{SO}_4^{2-}|^2 |\text{H}_3\text{O}^+|^3}{|\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-| |\text{HPhen}^+|^3}$$

$$E_{\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^- / [\text{FePhen}_3]^{2+}}^0 = 0.77 + 0.059 \log \frac{K_{[\text{FePhen}_3]^{2+}}^{3\text{HPhen}} |K_{a1}^{\text{Phen}}|^3}{K_{\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-}} = 0.8089\text{V}$$

$$E = 0.63194 + 0.177\text{pH}$$

$$a: 3.0 < \text{pH} < 3.28$$



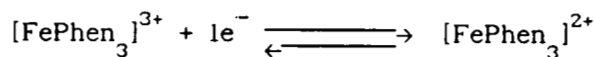
$$E = E^0_{[\text{FePhen}_2]^{3+}/[\text{FePhen}_3]^{2+}} + 0.059 \log \frac{[\text{FePhen}_2^{3+}] [\text{HPhen}^+]}{[\text{FePhen}_3^{2+}] [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$E^0_{[\text{FePhen}_2]^{3+}/[\text{FePhen}_3]^{2+}} = 0.77 + 0.059 \log \frac{K_{[\text{FePhen}_3]^{2+}} K_{a1}^{\text{Phen}}}{K_{[\text{FePhen}_2]^{3+}}}$$

$$E^0_{[\text{FePhen}_2]^{3+}/[\text{FePhen}_3]^{2+}} = 1.04258\text{V}$$

$$E = 0.98358 + 0.059\text{pH}$$

$$3.28 < \text{pH} < 5.83$$

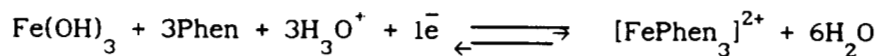


$$E = E^0_{[\text{FePhen}_3]^{3+}/[\text{FePhen}_3]^{2+}} + 0.059 \log \frac{[\text{FePhen}_3]^{2+}}{[\text{FePhen}_3^{3+}]}$$

$$E^0_{[\text{FePhen}_3]^{3+}/[\text{FePhen}_3]^{2+}} = 0.77 + 0.059 \log \frac{K_{[\text{FePhen}_3]^{2+}}^{3\text{Phen}}}{K_{[\text{FePhen}_3]^{3+}}^{3\text{Phen}}} = 1.1771\text{V}$$

$$E = 1.1771\text{V}$$

$$\text{a: } \text{pH} > 5.83$$



$$E = E^0_{\text{Fe}(\text{OH})_3/[\text{FePhen}_3]^{2+}} + 0.059 \log \frac{[\text{Phen}]^3 [\text{H}^+]^3}{[\text{FePhen}_3^{2+}]}$$

$$E_{\text{Fe(OH)}_3 / [\text{FePhen}_3]^{2+}}^0 = 0.77 + 0.059 \log K_{[\text{FePhen}_3]^{2+}}^{3\text{phen}} K_s = 0.2684\text{V}$$

$$E = 2.1996 - 0.177\text{pH}$$

Con estas relaciones de $E=f(\text{pH})$ se construyó el diagrama de Pourbaix para el sistema estudiado (figura 36).

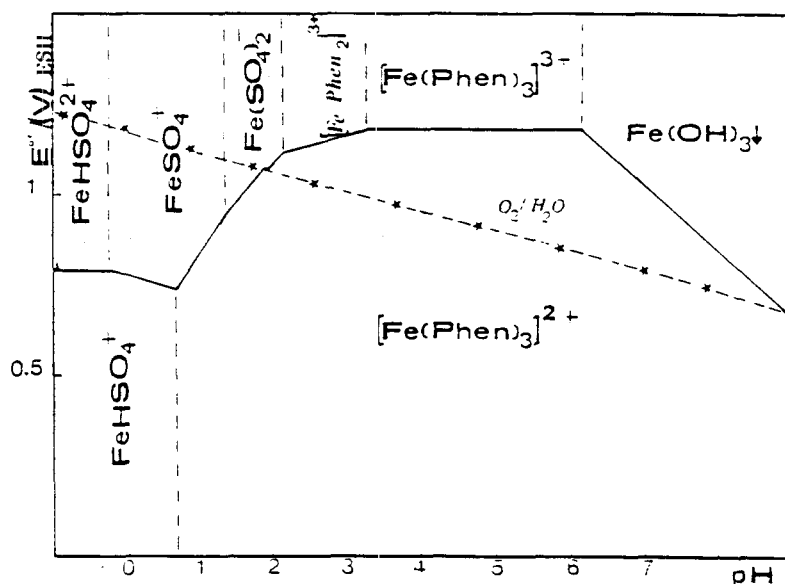


Figura 36.-Diagrama tipo Pourbaix para el sistema Fe(III)-Fe(II)-Phen"-H₂SO₄-H₂O, con doble amortiguamiento.

Las observaciones más importantes que de él se derivan son: el potencial formal varía con el pH, para cuando la concentración de SO₄'=1M y de Phen''=0.1M; en la región de pHs bajos (pH<0.8), que el sistema presenta un comportamiento electroquímico que involucra pares redox Fe''-SO₄', aunque, la Phen se encuentre presente en el sistema, ésta no se encuentra complejada con el Fe'; a pH > 0.8, los pares redox involucran especies químicas de diferentes estados de oxidación y esfera de coordinación; por ejemplo: Fe(SO₄)₂'/[FePhen₃]²⁺, en este caso se puede observar que aunque una especie del equilibrio electroquímico está acomplejado con la Phen'', esto hace que el potencial formal de este equilibrio se desplace a valores más positivos de potencial con el pH.

También otros pares redox que se pueden generar son: $[\text{FePhen}_2]^{3+}/[\text{FePhen}_2]^{2+}$ y $[\text{FePhen}_3]^{3+}/[\text{FePhen}_3]^{2+}$; el primero muestra una dependencia de su potencial formal con el pH y el segundo se caracteriza por no depender del pH. También se observa que los complejos Fe(II)-Phen pueden reducir el oxígeno a $\text{pH} < 2$.

Experimentalmente se comprueba la validez del diagrama tipo Pourbaix (Figura 36.) . Se estudio la reducción de Fe(III) en solución 1M de H_2SO_4 en presencia de Phen (0.1M). El sistema presenta un desplazamiento del pico de reducción al variar el pH, conforme a lo predicho por el diagrama. Estos resultados se reportan en una comunicación presentada en la revista Electrochimica Acta (en prensa).

TABLA 5.1.- Constantes de formación para complejo de Fe(III) y Fe(II) con diferente ligandos.

L = Phen			
Ion	Equilibrio	log K	Ref
H^+	$H + L \rightleftharpoons HL$	4.98	116
	$2H + L \rightleftharpoons H_2L$	6.88	116
	$M + L \rightleftharpoons ML$	6.5	100
	$M + 2L \rightleftharpoons ML_2$	11.4	100
	$M + 3L \rightleftharpoons ML_3$	14.1	100
Fe^{2+}	$M + L \rightleftharpoons ML$	5.87	100
	$M + 2L \rightleftharpoons ML_2$	11.83	100
	$M + 3L \rightleftharpoons ML_3$	21	100
L = $SO_4^{=}$			
H^+	$H + L \rightleftharpoons HL$	1.94	100
	$M + HL \rightleftharpoons MHL$	1.8	100
	$M + L \rightleftharpoons ML$	4.0	100
	$M + 2L \rightleftharpoons ML_2$	5.8	100
	$M + HL \rightleftharpoons MHL$	2.2	100
L = OH^-			
Fe^{3+}	$M + L \rightleftharpoons ML$	11.0	100
	$M + 2L \rightleftharpoons ML_2$	21.9	100
	$M + 3L \rightleftharpoons ML_{3(s)}$	38.6	100
	$M + 2L \rightleftharpoons ML_{2(s)}$	15.1	100

CAPITULO VI

PARTE EXPERIMENTAL

Los estudios que presentamos en esta tesis estan dirigidos a la caracterización de pares REDOX en solución acuosa. Los reactivos, equipos, así como la preparación de las soluciones utilizadas se describen en este capítulo.

REACTIVOS

Para el desarrollo de esta investigación se utilizaron los siguientes reactivos: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (J.T. Backer, grado reactivo), H_2SO_4 (Merk, grado reactivo), 1,10 Fenantrolina (Sigma, grado reactivo), NaOH (Merk), agua deionizada, N_2O_2 (marca Infra).

ELECTRODOS

Los electrodos de trabajo utilizados fueron: un disco rotatorio de Pt(EDR) de area electroactiva de 0.41 cm^2 y un alambre de Au de area electroactiva de 0.11 cm^2 . El electrodo auxiliar fué de Pt de area geométrica de 1 cm^2 . El electrodo fue de referencia de sulfato de mercurio (ESM) de marca Tacussel. Los potenciales que reportamos estan corregidos con respecto al electrodo estándar de Hidrógeno (ESH).

EQUIPO ELECTRONICO

Para registrar las mediciones electroquímicas se utilizó un equipo electrónico como el que se muestra en la figura 37, el cual consta de las siguientes partes:

1.- Potenciostato-Galvanostato (PARC 173)

2.- Programador Universal de señales (PARC 175). Este generador permite obtener programas de barrido triangular y pulsos cuadrados de potencial, así como también pulsos cuadrados de corriente de amplitud variable.

3.- Osciloscópio numérico con memoria, marca Nicolet 2090 Explorer III, que permite registrar señales X-Y ó X-t.

4.- Graficador Zefram X-Y

5.- Celda Electroquímica.

También se utilizaron otros equipos como:

- Multímetro H.P. 3478A de alta impedancia de entrada
- pH-metro digital marca Corning.

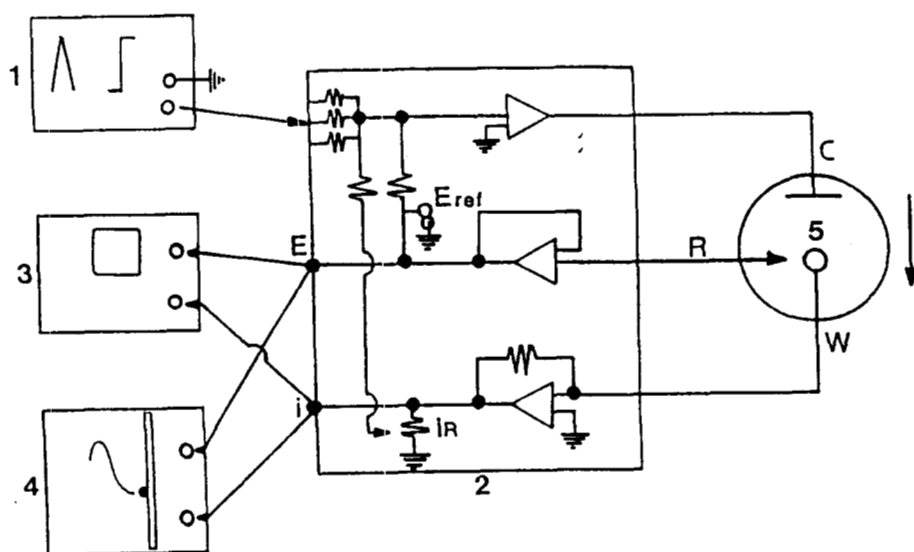


Figura 37.-Montaje electrónico.

CELDA ELECTROQUIMICA

Los experimentos electroquímicos fueron realizados bajo condiciones controladas, para lograrlo se utilizó una celda electroquímica de marca Tacussel (figura 38), la cual es un accesorio del EDR. Esta celda consta de 4 entradas, en las cuales se distribuyen los electrodos y entrada de gases necesarios para desarrollar nuestros estudios. La figura 38 muestra esta distribución, en la entrada 1 se colocó al electrodo de trabajo; en 3 al contraelectrodo; en 2 al electrodo de referencia (ESM) y en 4 a la entrada de gases (N_2, O_2).

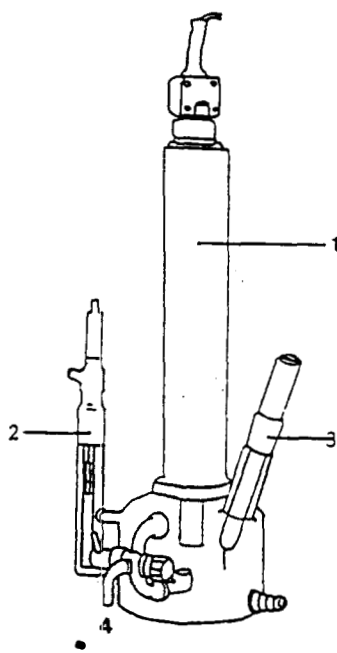


Figura 38.- Celda Electroquímica.

PREPARACION DE SOLUCIONES

En esta investigación se utilizó como electrolito soporte una solución 1M de H_2SO_4 para todos los sistemas estudiados. Como estábamos interesados en estudiar el comportamiento redox de Fe(III) a diferentes condiciones de pH pero a concentración de SO_4 y Phen constantes, procedimos de la siguiente manera:

-En primer lugar se preparó la solución del electrolito soporte. Con esto aseguramos que la concentración de sulfatos (1M) va a permanecer constante durante el experimento.

-En la solución de electrolito soporte disolvimos al $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ en una cantidad suficiente para alcanzar una concentración de $1 \times 10^{-3} M$ de la sal y a la 1,10 fenantrolina (Phen), esta sustancia estuvo presente en todas las soluciones estudiadas en una concentración de $1 \times 10^{-1} M$.

Para los estudios a diferentes pHs, este parámetro fue desplazado adicionando diferentes cantidades de NaOH. El pH de las soluciones fue determinado con un electrodo de vidrio. Los pHs que se impusieron a las soluciones que estudiamos fueron: <0, 0, 1.15 y 1.6.

Para establecer las condiciones de amortiguamiento en nuestros sistemas se aprovecharon las propiedades ácido-base que presenta la 1,10 fenantrolina⁽¹⁰⁸⁾ en el intervalo de pH estudiado. La Phen en los

sistemas estudiados, está en una concentración más alta que la especie electroactiva Fe(III) en una relación $[\text{Phen}]/[\text{Fe(III)}]=50$, con esto aseguramos que durante el desarrollo de nuestro experimento no hubo variaciones de pH.

Las soluciones utilizadas durante nuestro estudio fueron previamente deareadas durante 30 minutos, haciendo burbujear N_2 u O_2 , de acuerdo al caso y manteniendo la atmósfera del gas durante el desarrollo del experimento

TECNICAS DE ESTUDIO

Las técnicas electroquímicas que se aplicaron en este trabajo fueron la voltamperometría de barrido triangular (VC), la cronopotenciometría (CP) y el electrodo disco rotatorio (EDR). Estas técnicas fueron seleccionadas, debido a que mediante su aplicación podemos obtener una gran información acerca de la naturaleza de los sistemas que son de nuestro interés. También es muy importante comparar la información obtenida por tres técnicas que tienen diferente tiempo de ventana.

CAPITULO VII

RESULTADOS Y DISCUSION

7.1.-NOMENCLATURA UTILIZADA PARA DESCRIBIR A LOS PARES REDOX

Los cálculos termodinámicos sobre la estabilidad de las especies de hierro en solución de ácido sulfúrico y en presencia de fenantrolina fueron presentados en el capítulo V.

Con la finalidad de establecer la diferencia del comportamiento electroquímico de las especies involucradas en el sistema Fe-Phen"-H₂SO₄-H₂O analizado, se selecciona, a partir del diagrama de Pourbaix, trabajar a los pH <0, 0, 1.15, 1.6, ya que en cada caso las especies involucradas en el sistema son diferentes.

Los sistemas que se estudiaron en este trabajo, para mayor simplicidad los identificaremos de la siguiente manera:

Tabla 7.1.

Sistema	pH	pSO' ₄	pPhen"	Par redox predominante
A	<0	0	1	FeHSO ₄ ²⁺ /FeHSO ₄ ⁺
B	0	0	1	FeSO ₄ ⁺ /FeHSO ₄ ⁺
C	1.15	0	1	Fe(SO ₄) ₂ ⁻ /[FePhen ₃] ²⁺
D	1.60	0	1	Fe(SO ₄) ₂ ⁻ /[FePhen ₃] ²⁺

En el caso de pH=1.15 y 1.6, se tiene al mismo par redox, sólo se cambia el pH para estudiar la influencia de éste en la estabilidad de los complejos involucrados.

La caracterización electroquímica de los sistemas (Fe-Phen-H₂SO₄-H₂O), se llevó a cabo a través de la reducción de Fe(III).

En este capítulo se presentan los resultados que se obtuvieron para cada sistema (par redox), con las diferentes técnicas electroquímicas utilizadas. En cada caso, se realizó el estudio utilizando soluciones desoxigenadas y saturadas con O₂.

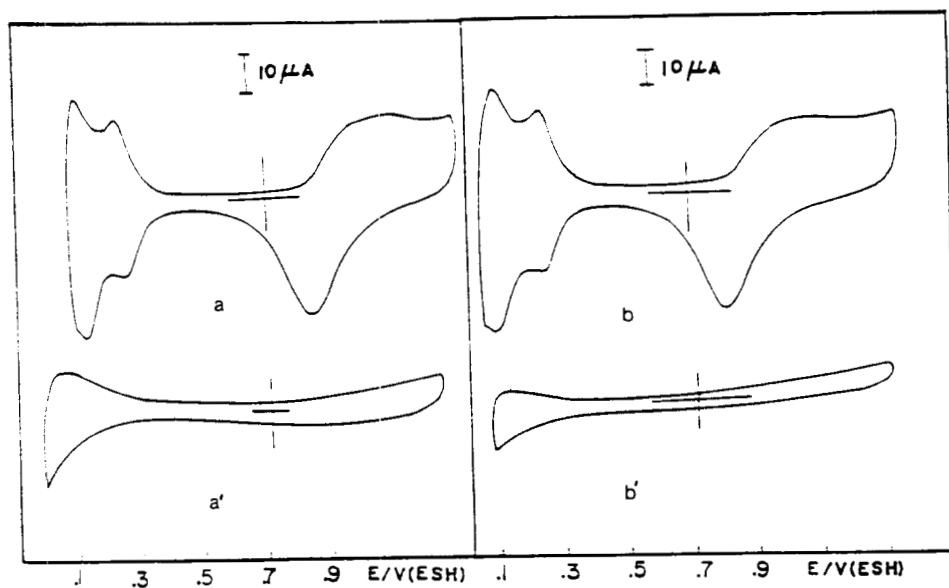
Para investigar cual es el mecanismo que sigue la reducción del Fe(III) en H_2SO_4 en presencia de Phen, es necesario establecer el dominio de electroactividad de los electrodos de trabajo Pt y Au, en el electrolito soporte (H_2SO_4 1M), así como también medir el área electroactiva de éstos.

El área electroactiva del electrodo de Pt (disco), fué medida por el método de adsorción-desorción de hidrógeno⁽¹⁶⁴⁾. El área del electrodo de Au (alambre), fué determinada midiendo la adsorción-desorción de oxígeno⁽¹⁶⁴⁾. En ambos casos se utilizaron soluciones de electrolito soporte (H_2SO_4 1M), las cuales fueron desoxigenadas burbujendo nitrógeno gaseoso.

El área del electrodo disco rotatorio de Pt es de $0.41cm^2$

El área del electrodo de Au (alambre) es de $0.11cm^2$

7.2.-DOMINIO DE ELECTROACTIVIDAD DE Pt y Au EN SOLUCIONES DE H_2SO_4 Y H_2SO_4 -Phen.



En la figura 7.2.1 se muestran los voltamperogramas de Pt en soluciones de ácido sulfúrico (1M) y de ácido sulfúrico (1M) en presencia de Phen 0.1M para: a,a') pH<0. También se muestran los voltamperogramas para las mismas soluciones ajustando el pH=1.6, corresponde a la figura b,b'. Se observa que el comportamiento es similar.

En estos voltamperogramas, se puede observar que los picos de adsorción-desorción de hidrógeno y oxígeno del Pt, se ven disminuidos en soluciones que contienen Phen. También es importante hacer notar que la Phen en el dominio de electroactividad de Pt, no presenta características redox. Por su estructura molecular la fenantrolina presenta grupos aromáticos (tipo piridina), los cuales pueden favorecer la adsorción de esta sustancia al electrodo, compitiendo con el H u O por sitios activos⁽³⁾. Para evidenciar esta posibilidad se estudió el efecto de la Phen sobre la capacitancia de la doble capa⁽¹²⁾.

Para medir el cambio de la capacitancia de la doble capa, por la presencia de la Phen en la solución, se realizó un estudio por voltamperometría a diferentes velocidades de barrido de potencial entre 10 y 250 mV/s, en la región donde no ocurren procesos faradaicos (0.45 a 0.80 V/ESH), para que las corriente anódicas y catódicas tengan como principal contribución a la corriente capacitiva⁽¹²⁾; estos resultados se comparan con los resultados obtenidos para el mismo electrodo (Pt), en una solución sin la presencia de Phen. La tabla 7.2 reporta los resultados obtenidos para la parte anódica $\mathcal{C}_a$ y la parte catódica $\mathcal{C}_c$.

Tabla 7.2.- Capacitancia de la doble capa ($\mathcal{C}$) para un electrodo de Pt sometido a diferentes medios.

Medio	$\mathcal{C}_a / (\mu F^1 cm^{-2})$	$\mathcal{C}_c / (\mu F^1 cm^{-2})$
H ₂ SO ₄ 1M	0.0094	0.0097
H ₂ SO ₄ (pH=1.6)	0.0106	0.008
H ₂ SO ₄ +Phen (pH=1.6)	0.008	0.008

De los valores de $\mathcal{C}$, se puede observar que la Phen no modifica la doble capa, en la región donde no ocurren los procesos faradaicos. Sin embargo, de los voltamperogramas se deduce, que la Phen bloquea los sitios de adsorción del H y O, esto se propone con base en el abatimiento de las áreas de los picos antes mencionados.

Cuando usamos un electrodo de Au como electrodo de trabajo, los voltamperogramas no presentan picos de adsorción-desorción de H, entonces no se determinó el efecto de la adsorción de Phen, respecto a este hecho. Sobre los picos de oxidación del Au no se observó un efecto apreciable.

Es pues interesante hacer notar que existe una diferencia en el comportamiento de adsorción de la Phen en los dos electrodos, al parecer la Phen no se adsorbe en la superficie del Au.

Conociendo el comportamiento de la Phen en las condiciones experimentales de trabajo en seguida se procedió a caracterizar a los pares redox, como uno de los objetivos de este trabajo.

Se analizan los resultados por sistema. Se presenta primero de una manera más detallada el sistema A y se muestran después los resultados para los sistemas B, C y D. Para mayor claridad en la presentación se abordaran los resultados obtenidos con el electrodo de Au utilizando técnicas no estacionarias, para después presentar los resultados obtenidos con la técnica de electrodo disco rotatorio.

7.3.-CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA DEL SISTEMA A POR DIFERENTES TECNICAS.

El estudio electroquímico del sistema $\text{Fe-Phen}^{2+}-\text{H}_2\text{SO}_4$ tiene como principal objetivo aclarar el mecanismo de la reducción del Fe(III), así como también el cálculo de los principales parámetros cinéticos de esta reacción.

Se presentan primero los resultados para la reducción del Fe(III) en soluciones muy ácidas en presencia de Phen (0.1M). La Phen en medios altamente ácidos muestra propiedades ácido-base⁽¹¹³⁻¹¹⁶⁾, esta propiedad influye directamente en la estabilidad de las especies involucradas en la reacción electroquímica, provocando que el complejo $[\text{Fe(Phen)}_3]^{2+}$ sea poco estable, como se predice a partir de los cálculos del capítulo V.

7.3.1.-VOLTAMPEROMETRIA DE BARRIDO TRIANGULAR (VC).

La aplicación de esta técnica nos permitió diagnosticar de manera rápida, el posible mecanismo que sigue la reacción electroquímica.

a.- ESTUDIO POR VC DEL PAR A EN SOLUCIONES DESOXIGENADAS.

Se obtuvieron voltamperogramas, iniciando el barrido a partir del potencial de corriente nula ($E_{i=0}=0.84\text{V/ESH}$), hacia dirección catódica, el estudio se realizó a diferentes velocidades de barrido en el intervalo 10-250mV/s.

VOLTAMPEROGRAMAS OBTENIDOS SOBRE UN ELECTRODO DE Au.

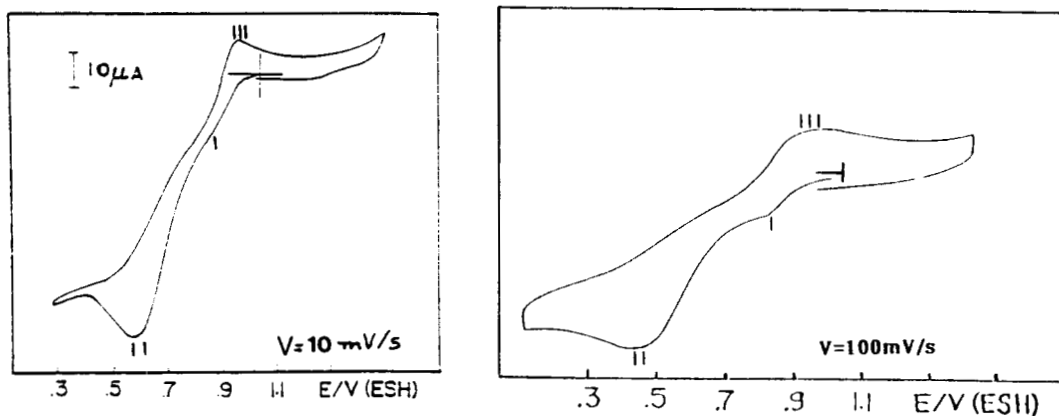


Figura 7.3.1.1a Voltamperograma para el sistema $\text{Fe(III)-Phen-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, obtenido sobre un electrodo de Au y a $\text{pH} < 0$.

En el voltamperograma que se reporta en la figura 7.3.1.1a, se observan dos picos de reducción (I y II). El pico (I) de reducción aparece a un valor de potencial de 0.68V/ESH y el pico (II), a 0.35V/ESH , mucho más pronunciado que el pico (I). Cuando se invierte el barrido de potencial en sentido anódico se obtiene un sólo pico de oxidación (III), que aparece aproximadamente en 0.77V/ESH . Cuando se realizó un estudio por voltamperometría más detallado de los picos que

se presentaron en los voltamperogramas, se encontró que las especie química que se reduce en (I) se oxida en (III) durante el barrido inverso de potencial. Sin embargo, el pico de reducción (II) no presenta su correspondiente respuesta en oxidación.

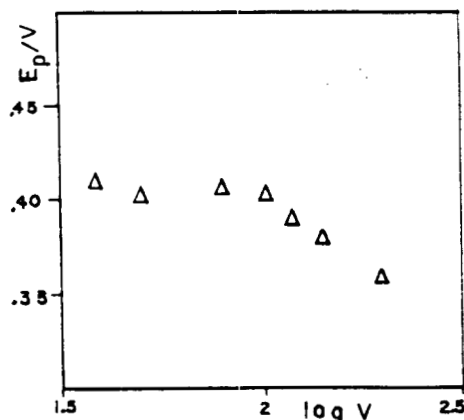


Figura 7.3.1.2a representa la relación de $E_p = f(\log v)$ para los picos (I y II).

En la figura 7.3.1.2a- se reporta el comportamiento del E_p con respecto al $\log v$ para la respuesta del pico (I y II). En esta figura se observa que a velocidades de barrido de potencial inferiores a 200 mV/s el E_p de los picos (I y II) no sufren mayor desplazamiento, mientras que a velocidades de barrido mayores el E_p sufre un desplazamiento catódico. Los desplazamientos catódicos del E_p de reducción podrían ser atribuidos a una posible complicación en el proceso de transferencia de electrones debido a una reacción química acoplada posterior a éste o a que el proceso de transferencia de electrones no es muy rápido.

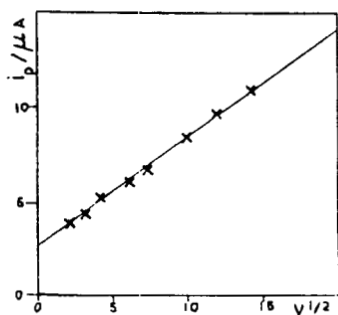


Figura 7.3.1.3a.-Relación entre $i_p = f(v^{1/2})$, que se obtuvo para pico I

La figura 7.3.1.3a, muestra el comportamiento de la corriente de pico de reducción en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial ($i_p = f(v^{1/2})$), para los picos de reducción (I y II), en los dos casos se obtuvo una relación lineal; esto indica que el proceso de reducción que se efectúa en (I) como el que se lleva a cabo en (II) están controlados por la difusión. Es importante hacer notar que la pendiente de la curva correspondiente al pico (II) es 10 veces mayor que la del pico (I); de acuerdo a la relación de Randles y Sevcik para i_p indicaría, que si el número de electrones intercambiados fuera el mismo en el pico (I) y en (II), la concentración de la especie electroactiva en (II) sería 10 veces mayor que en el pico (I).

Si bien para la relación analizada se obtienen líneas rectas, éstas no pasan por el origen, este hecho se probablemente se podría atribuir a errores en las determinaciones gráficas de las i_p .

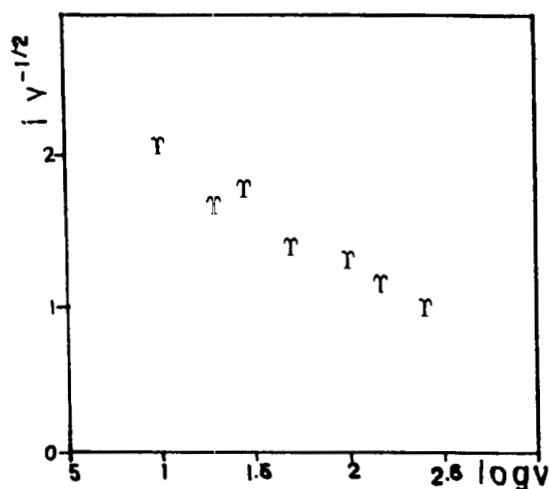


Figura 7.3.1.4a, se presentan las gráficas para la relación ($i_p v^{-1/2} = f(\log v)$), calculada para el proceso de reducción que se lleva a cabo en el pico (I).

Observamos que la función corriente decrece con el aumento del logaritmo de v . Esta variación se podría atribuir a la presencia de una reacción química acoplada posterior a la reacción electroquímica⁽¹⁷⁰⁾ o a un proceso de transferencia de electrones no muy rápido, que ocurre en (I).

Para tener mayor evidencia de la posible presencia de una reacción química acoplada es necesario disponer de mayor información, por lo que se seleccionó otro criterio para corroborar tal hipótesis.

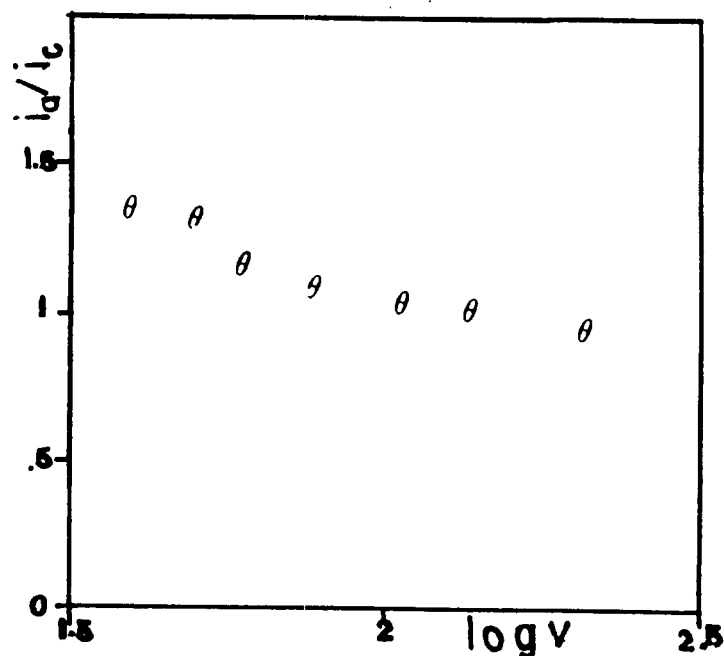
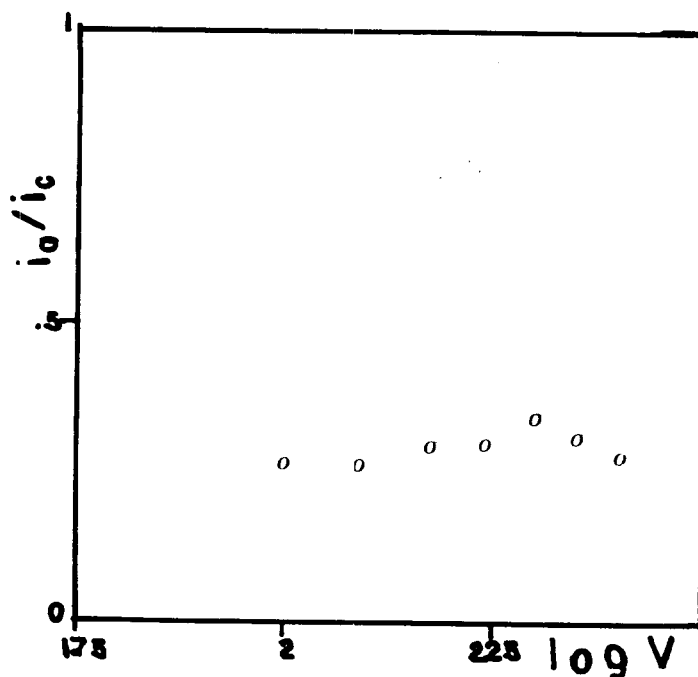


Figura 7.3.1.5a representa la relación de corrientes $i_a/i_c = f(\log v)$ para los picos anódico (III) y catódico (I).

Las corrientes de pico anódica i_a (pico(III)) y catódica i_c (pico(I)) fueron medidas de acuerdo al método propuesto por Nicholson y Shain ⁽¹⁶⁸⁾; con los datos obtenidos se estableció la relación ($i_a/i_c = f(\log v)$). De la figura se puede observar que la relación de i_a/i_c presenta una dispersión de datos con respecto al $\log v$, tomando valores en algunos casos superiores a uno (sobre todo a velocidades de barrido pequeñas). Este comportamiento indica que se recupera más Fe(II) del que se produce en el pico (I), por lo que este comportamiento sugiere que el Fe(II) oxidado en el pico (III) proviene tanto de la reducción que se lleva a cabo en pico (I) como en el (II).



En la figura 7.3.1.6a, se muestra el comportamiento de la relación de corrientes entre el pico anódico (III) y el pico de reducción (II) ($i_a(\text{pico III})/i_c(\text{pico II})$) con respecto al logv.

Para este caso se obtuvo un valor casi constante de $i_a/i_c \sim 0.33$ con el logv. Esto indica que, contrariamente a lo esperado la corriente de pico de reducción para (II) es mucho mayor que la corriente de pico del proceso de oxidación (III); esto se podría explicar considerando que en el proceso de reducción que se lleva a cabo en (II) involucra, además de una especie de Fe(III) que se está reduciendo, alguna otra especie presente en la solución, lo que explicaría, así mismo, el aumento de 10 veces la pendiente de Randles y Sevcik.

7.3.2.-RESULTADOS OBTENIDOS POR CRONOPOTENCIOMETRIA(CP)

Dentro de las técnicas de polarización no estacionaria, la cronopotenciometría permite poner en evidencia especies químicas que se encuentren involucradas en la reducción de Fe(III) en las condiciones experimentales que se estudiaron.

En este capítulo se presentan los resultados que se obtuvieron aplicando la técnica de CP directa y con inversión de corriente.

La técnica de cronopotenciometría directa consiste en aplicar un pulso de corriente constante y analizar como evoluciona el potencial con el tiempo. Los experimentos se realizan sin agitación de la solución estudiada. La reacción de interés se efectúa en la superficie del electrodo, las especies llegan al electrodo solamente por difusión. Cuando las especies electroactivas llegan a una velocidad inferior a la correspondiente a la corriente impuesta, la concentración de éstas cae a cero en las cercanías del electrodo, lo que implica que la transferencia de electrones debe hacerse con otras especies electroactivas que existan en la solución, este fenómeno provoca un cambio al potencial en que se efectúa la nueva reacción electroquímica. El tiempo en que ocurre la transición en la curva se representa como " τ ".

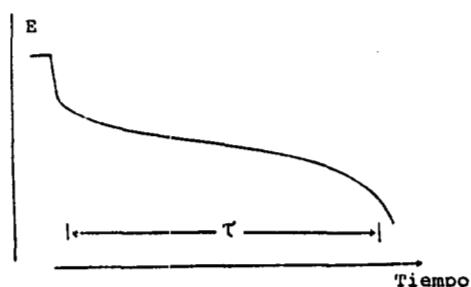


Figura 7.3.2.1a.- Cronopotenciograma.

La resolución de las ecuaciones de difusión lineal permite el cálculo de la concentración de la especie electroactiva en la superficie del electrodo en función del tiempo⁽¹⁷¹⁾.

$$C(o,t) = C(o,0) + \frac{2}{\pi^{1/2}} \frac{i^0}{nFD^{1/2}} t^{1/2} \quad (1)$$

para $t=\tau$ y $C(o,\tau)=0$, el potencial de electrodo cambia rápidamente, hasta un valor en el cual se puede realizar otro proceso electroquímico.

La ecuación (2) se transforma

$$\frac{i^0 \tau^{1/2}}{C} = \frac{nFAD^{1/2} \pi^{1/2}}{2} \quad (2)$$

Esta ecuación se conoce con el nombre de ecuación de Sand⁽¹⁷²⁾. Donde i está relacionada con la corriente impuesta al electrodo, τ es el tiempo de transición, C_0 es la concentración de la especie electroactiva en el seno del electrolito soporte, n el número de electrones, A el área de electrodo, D el coeficiente de difusión de la especie electroactiva.

a.- ESTUDIO POR CRONOPOTENCIOMETRIA DEL PAR (A) EN SOLUCIONES DESOXIGENADAS.

Para conocer el mecanismo de reducción de Fe(III) en soluciones de H_2SO_4 1M y en presencia de Phen", se realizó un estudio del sistema por cronopotenciometría, aplicando diferentes corriente de electrólisis y obteniéndose las curvas potencial-tiempo para cada caso.

De los cronopotenciogramas obtenidos por la aplicación de un pulso de corriente sencillo (figura 7.3.2.1a), se determinaron los parámetros τ y $E_{\tau/4}$ para cada curva, por el método propuesto por Bos y Van Dalen⁽¹⁷³⁾, Delahay y Berzins⁽¹⁷⁴⁾. Sorprendentemente, de acuerdo a lo observado por VC, sólo se observa una meseta de reducción.

La figura 7.3.2.2a muestra que la reducción de Fe(III) cumple con la ley de Sand, indicando que el proceso está controlado por la difusión.

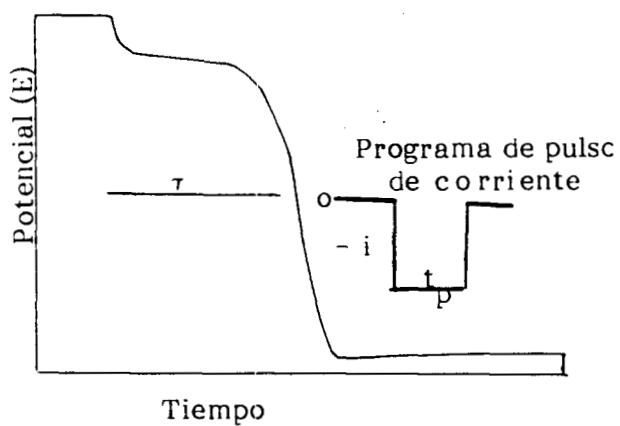
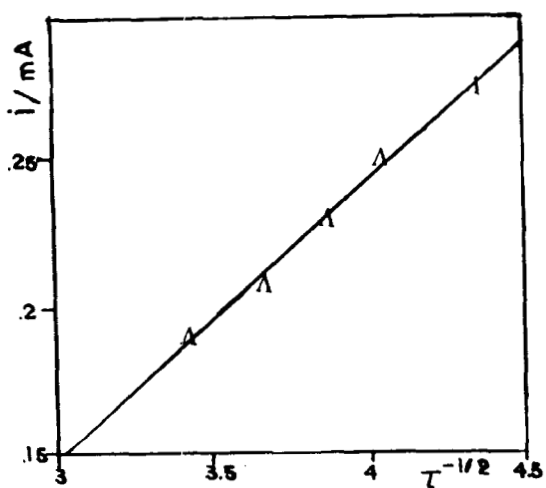


Figura 7.3.2.2a.- Cronopotenciograma para la reducción de Fe(III) en H_2SO_4 1M y Phen" 0.1M, utilizando Au como electrodo de trabajo, en solución desoxigenadas.

Con los datos de tiempo de transición se construyó una gráfica de función cronopotenciométrica contra i impuesta, esta se reporta en la figura 7.3.2.3a. Como se observa, el valor que adopta la función corriente es independiente de la corriente de impuesta, lo que indica, que el proceso transcurre por un mecanismo puramente de transferencia de electrones o que si existe una reacción acoplada debe ser posterior a él⁽¹⁷⁵⁾.



La figura 7.3.2.3a.-- Se muestra el comportamiento de $i = f(\tau^{1/2})$

De los cronopotenciogramas también se determinaron los valores de $E_{\tau/4}$, este parámetro no varía con el incremento del log de i , es decir, el sistema se comporta durante la reducción de Fe(III) como si fuera completamente rápido.

Para tener mayor información acerca del comportamiento del sistema, también se realizaron experimentos de cronopotenciometría con inversión de corriente^(176,177). El programa de pulsos a que se sometió al electrodo se muestra en la figura 7.3.2.4a. Por esta técnica se impone al electrodo una corriente de reducción ($-i$) por cierto tiempo (t_1) y después se invierte el sentido de la corriente, aplicando una corriente de oxidación ($+i$), de la misma magnitud que la de reducción. Se debe cumplir que

$$t_1 < \tau_1$$

para asegurar la eficiencia de la corriente impuesta, y llevar a una conversión completa de la especie electroactiva.

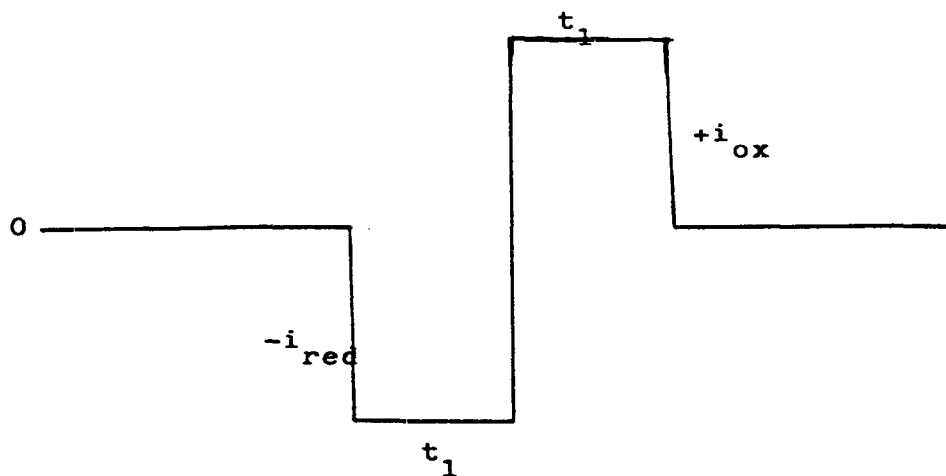


Figura 7.3.2.4a, muestra el programa de pulsos de corriente a que fue sometido el electrodo durante la aplicación de la técnica de cronopotenciometría inversa.

La aplicación de la técnica de cronopotenciometría inversa, tiene como objetivo mostrar que todo lo que se reduce se oxida, o que parte de la especie reducida se pierde porque hay un proceso acoplado a la reacción electroquímica. Por esta técnica se determinan los tiempos de

transición del proceso de oxidación (τ_{ox}) de la especie reducida. Con esta información se obtiene una relación entre τ_{ox} y t_1 , la cual es independiente de la concentración C_o , de los coeficientes de difusión del oxidante y reductor y de la corriente catódica impuesta. La expresión que se obtiene para el proceso reversible es:

$$\tau_{ox}/t_1 = 0.33$$

Esta relación es utilizada como criterio para determinar si la especie que se reduce tiene una reacción química acoplada.

En la figura 7.3.2.5a, se presentan los resultados que se obtuvieron para cuando se utilizó la técnica de cronopotenciometría con inversión de corriente. En la figura se muestra, con base en los resultados allí representados, que la relación τ_{ox}/t_1 tiene un valor próximo a 0.33, para todos los experimentos realizados.

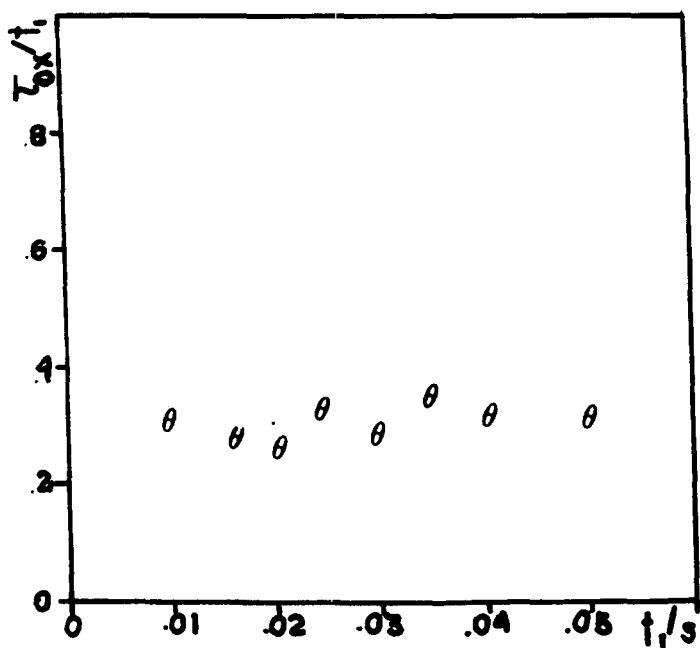


Figura 7.3.2.5a se muestra la variación entre el tiempo de oxidación del pulso inverso τ_{ox} , el tiempo de reducción en el pulso descrito t_1 , en función de éste ($i_c = i_a = 0.5$ mA).

Con las evidencias que obtuvimos aplicando las técnicas de cronopotenciometría directa y con inversión de corriente, métodos sensibles para detectar a las especies intermediarias que se forman durante la reacción electroquímica, encontramos que la reducción de Fe(III) en ácido sulfúrico y en presencia de fenantrolina a pH muy bajos ocurre en una sola etapa y el proceso está controlado por la difusión de las especies al electrodo y la transferencia de carga se efectúa de manera rápida; evidencias aportadas por las relaciones de $E_{\tau/4}$ y τ_{ox}/t_1 . Con base en los resultados obtenidos por esta técnica, podemos decir, que el tipo de mecanismo con que la reducción de Fe(III) se realiza es E_r .

Estos resultados difieren considerablemente con los obtenidos por VC, ya que en CP no se pone en evidencia en ningún momento el proceso observado en CV a potenciales muy catódicos, en donde parte del Fe(III) es reducido simultáneamente con otra especie química. En este caso se observa sólo la reducción de Fe(III) y la oxidación completa de Fe(II). Por otra parte es importante hacer notar que la naturaleza de la reducción asociada al pico (II) no puede ser establecida, se muestra que involucra una especie diferente al Fe(III) y además de concentración aparente mucho mayor. Esta diferencia podría explicarse a la manera diferente de la aplicación de la perturbación al sistema en cada técnica utilizada, de tal manera que la variación continua del potencial de electrodo (CV) provoque la aparición del fenómeno observado a potenciales más reductores, mientras que la perturbación instantánea para fijar un gradiente de concentración en CP impide observar el fenómeno antes mencionado.

Es importante hacer notar que el i_p del pico (I) así como la meseta de reducción en CP verifica lo predicho por el diagrama de Pourbaix en donde el E^0 del sistema es aproximadamente 0.79V/ESH, y en estas condiciones el complejo $[FePhen_3]^{3+}$ no es estable, lo que se verifica ya que no aparece el pico de oxidación de esta especie a potencial cercano a 1.0V.

7.3.3.-ELECTRODO DISCO ROTATORIO (EDR)

El EDR permite obtener una agitación constante y controlada del electrolito, lo que produce que los iones electroactivos lleguen a la superficie del electrodo a través de un régimen de difusión estacionaria.

Un proceso electroquímico controlado por un régimen de difusión estacionaria se describe por medio de la ecuación de Levich⁽¹⁷⁸⁾.

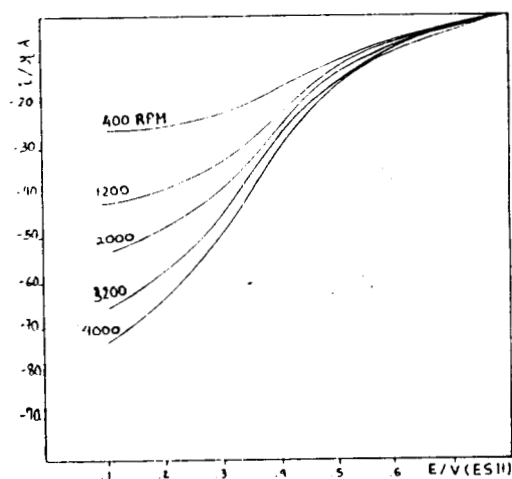
$$i_l = 0.62nFD^{2/3}C\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (3)$$

donde i_l representa a la corriente límite de difusión, A es el área del electrodo de trabajo (cm^2), F es la constante de Faraday, D es el coeficiente de difusión (cm^2s^{-1}), C es la concentración de la especie electroactiva (mol/cm^3), ν es la viscosidad cinemática (cm^2s^{-1}), n es el número de electrones transferidos durante el proceso y ω es la velocidad angular con la que gira el electrodo disco (rads^{-1}).

Por medio de la técnica de EDR^(12,180,181) se obtuvieron curvas corriente-potencial (i - E), para diferentes velocidades de rotación del electrodo disco. El electrodo disco (Pt) que fué utilizado tiene las siguientes características: disco de Pt de área 0.41cm^2 , de marca Tacussel tipo EDA 4000; cuyo intervalo de rotación era $400 < \omega < 4000$ RPM. Se usó una concentración de Fe(III) de $2 \times 10^{-3}\text{M}$, y un electrolito soporte de H_2SO_4 1M y Phen" 0.1M.

a.- ESTUDIO POR EDR DEL PAR (A) EN SOLUCIONES DESOXIGENADAS

Las curvas i - E obtenidas por esta técnica se trazaron a partir del potencial de corriente nula, realizando el barrido de potencial en sentido catódico a una velocidad de 10 mV/s , en todos los casos. Con base en los resultados experimentales, estudiamos en primer término la influencia de ω sobre la corriente límite de difusión (i_l), para verificar el cumplimiento de la ecuación de Levich (3).



En la figura 7.3.3.1a.- se muestran las curvas i - E , obtenidas por EDR para la reducción de Fe(III) en solución de H_2SO_4 en presencia de Phen, a pH 0 y saturadas de N_2 .

A partir de estas curvas se midieron las corrientes límites de difusión (i_l), estas fueron obtenidas para el mismo valor de potencial catódico (0.15V/ESH), para diferentes velocidades de rotación del electrodo de trabajo, que nos permitieron establecer la relación $i_l = f(\omega^{1/2})$, con el fin de verificar criterio de Levich. Los resultados que se obtuvieron se reportan en la figura 7.3.3.2a.

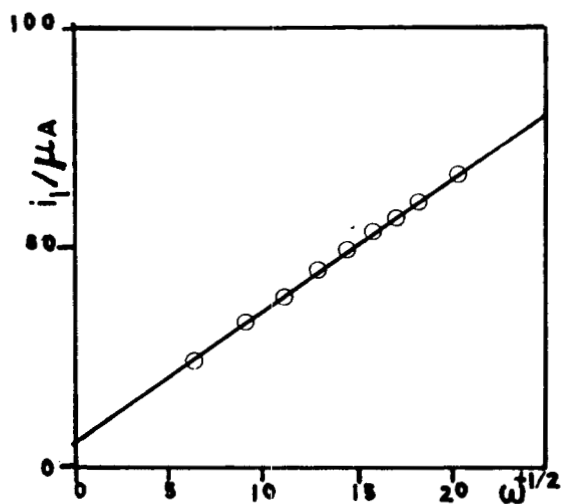


Figura 7.3.3.2a representa la relación para la Ec. de Levich, para la reducción de Fe(III) en H_2SO_4 1M y en presencia de Phen 0.1M.

En esta figura se muestra que la i_l varía linealmente conforme aumenta $\omega^{1/2}$, sin embargo la recta no pasa exactamente por el origen. Esto se podría atribuir a errores en la determinación de i_l .

CALCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSION (D)

De la pendiente de la recta obtenida en la figura 7.3.3.2a, se calculó el coeficiente de difusión D, empleando la ecuación de Levich (2). La técnica de EDR, nos proporciona resultados confiables para los coeficientes de difusión, debido a que por esta técnica se controla la aportación constante de las especies electroactivas al electrodo. El valor de $D_{Fe(III)}$, en las condiciones experimentales estudiadas, se reporta en la tabla 7.3; los valores obtenidos para este parámetro son comparables a los reportados para otros complejos de hierro.

DETERMINACION DE PARAMETROS ELECTROKINETICOS

Por EDR se obtuvieron curvas i -E en régimen de difusión estacionaria, a partir de ellas podemos calcular parámetros cinéticos como: la constante de transferencia de electrones (k^0), el coeficiente de transferencia de carga (αn_α).

La respuesta en corriente está gobernada por dos contribuciones: a) la corriente de transferencia de carga (i_k), b) la corriente de transferencia de masa (i_l).

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_l} \quad (4)$$

Cuando la reacción de electrodo está controlada solamente por la transferencia de carga

$$i_k = nFAk_f(E)C_o^* \quad (5)$$

donde:

$$k_f(E) = k^0 \exp[-\alpha n_{\alpha} F(E-E^0)/RT] \quad (6)$$

De este tratamiento se puede concluir, que esta técnica permite analizar la cinética de transferencia de carga del proceso global, eliminando la contribución de la difusión^(12,180,181).

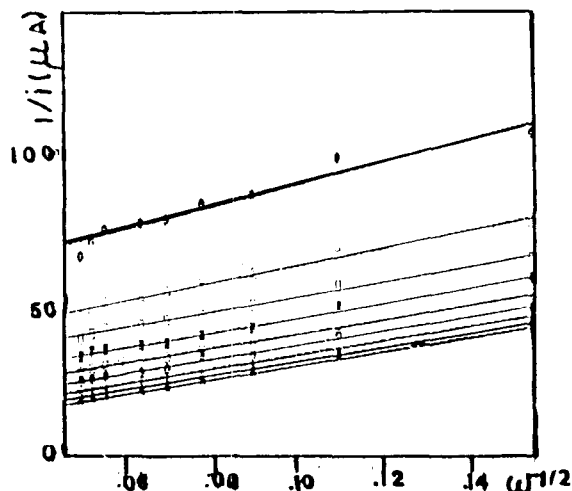


Figura 7.3.3.3a muestra la relación de $1/i=f(\omega^{-1/2})$, obtenida para el sistema. La corriente i fue determinada para diferentes valores de potencial (cercanos al pie de la curva i - E).

Para analizar el efecto de la velocidad de rotación (ω) sobre la i_k , se trazan curvas de $1/i=f(\omega^{-1/2})$, para diferentes valores de potencial. Los valores de i que se seleccionaron fueron aquellos cercanos al pie de la onda (i - E), en donde el proceso determinante es la transferencia de carga, durante la reducción de Fe(III). Se observa que el comportamiento del sistema, para esta relación es lineal. Con base en este comportamiento se determinaron las ordenadas al origen de las curvas, obteniéndose los valores de $1/i_k$.

A partir de los valores de i_k y conociendo los potenciales formales aparentes ($E_a=0.794$ V/ESH) del sistema Fe-Phen"-H₂SO₄ a pH muy ácido (ver capítulo V), se puede determinar la constante de transferencia de carga (k^0) y el coeficiente de transferencia de electrones (αn_{α}), aplicando la relación siguiente:

$$\ln i_k = \ln(nFAC^*k^0) - \frac{\alpha n F}{RT} (E - E_a) \quad (7)$$

De acuerdo a esta relación, se puede trazar una gráfica de $\ln i_k = f(E - E_a)$. En la figura 7.3.3.4a se muestran los resultados obtenidos para esta relación. Como se observa, el comportamiento del sistema en este caso es lineal; de la pendiente se calcula αn_α el valor encontrado para este parámetro fué de 0.57 considerando una $n=1$ y por extrapolación a la ordenada al origen se determina k^0 .

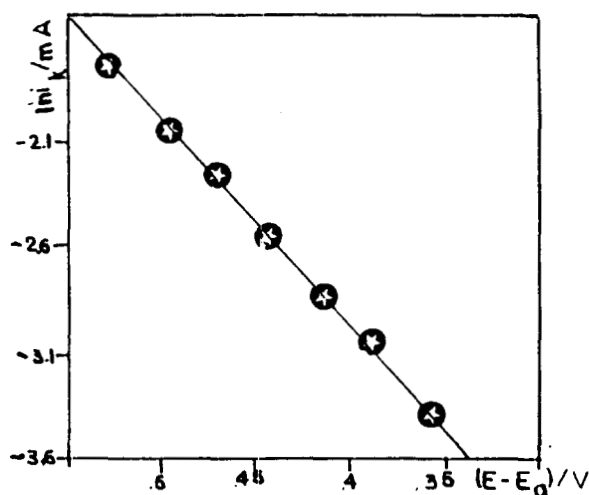


Figura 7.3.3.4a muestra la relación para $\ln i_k = f(E - E_a)$, que permite calcular αn_α a partir de la pendiente de la curva y por extrapolación de la ordenada al origen k^0 .

Por este método se encontró que el valor para k^0 es de $8.624 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \text{ s}$. El valor de k^0 por este método no es muy confiable ya que se calculó a partir de curvas de polarización, ya que estas curvas se obtuvieron para un sistema que sólo contenía Fe(III).

OTRO METODO PARA CALCULAR k^0

Para calcular el valor de la constante de velocidad de la reacción heterogénea (k_f), es necesario conocer los siguientes parámetros: i_1 , D y $E_{1/2}$. El valor del potencial de media onda ($E_{1/2}$) se evalúa donde

$$i = \frac{i_1}{2} \quad (8)$$

La relación de i - E para una reacción lenta obedece a la siguiente expresión:

$$E = E_a + \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \ln \frac{D}{k_f \delta} + \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \ln \frac{(i - i_1)}{i} \quad (9)$$

si consideramos que E_a es el potencial estandar del sistema $k_f = k^0$

$$E_{1/2} = E_a + \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \ln \frac{D}{k^0 \delta} \quad (10)$$

$$\delta = 1.61 D^{-1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (11)$$

A partir de parámetros experimentales tales como $E_{1/2}$ medidos para diferentes ω , se contruye una curva de $E_{1/2} = f(\ln \omega^{1/2})$, y conociendo el valor de los parámetros involucrados en la ecuación (12), tales como $E_a = 0.794V/ESH$ determinado utilizando los diagramas de Pourbaix y $\alpha n_\alpha = 0.57$ calculada apartir de la pendiente de Tafel utilizando la ecuación (7). El valor de k^0 se calcula por extrapolación de la recta obtenida a través de la relación de $E_{1/2}$ con $\ln \omega^{1/2}$. La figura 7.3.3.5a, se muestran los resultados que se obtuvieron para la relación gráfica anteriormente citada

El valor de la constante k^0 obtenido por este método es de $3.09 \times 10^{-2} \text{cms}^{-1}$. Los valores que se obtuvieron para αn_α y k^0 se reportan en la tabla 7.4.

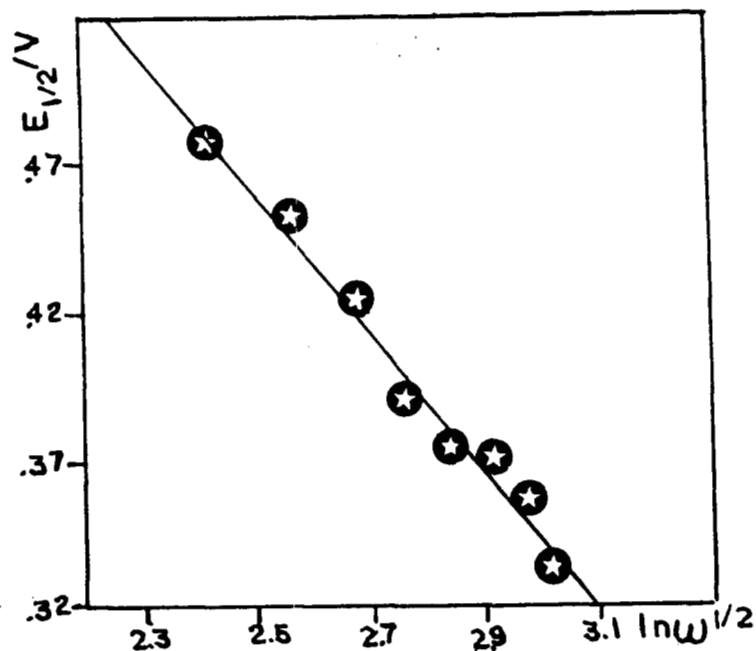
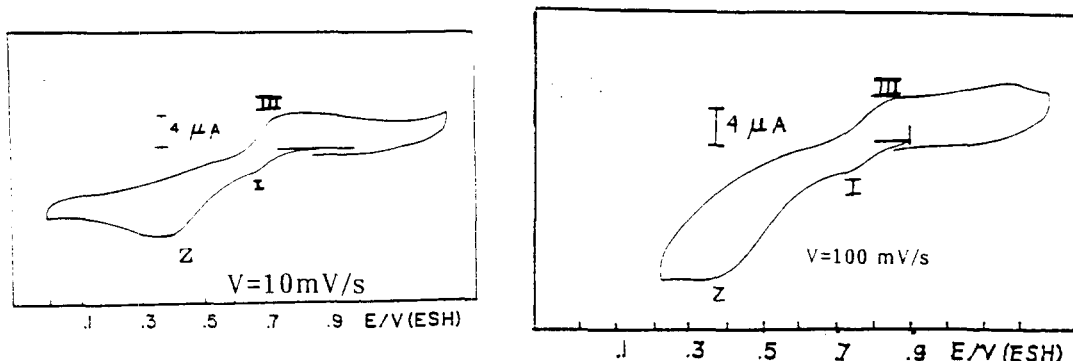


Figura 7.3.3.5a muestra el comportamiento del sistema estudiado para la relación $E_{1/2}=f(\ln \omega^{1/2})$.

El método antes descrito involucra valores de potencial correspondiente a un punto en donde la concentración de Fe(III) y Fe(II) son iguales en la interfase, el nivel de error cometido es inferior, sobre todo cuando sólo se tiene una de las especies involucradas en el par redox, con respecto al método descrito en primer lugar, es por esto que el valor aquí reportado es más confiable, además de que explica el comportamiento observado en CV y CP.

b.-ESTUDIO VC DEL SISTEMA A EN SOLUCIONES SATURADAS DE O_2 .
VOLTAMPEROGRAMAS OBTENIDOS SOBRE UN ELECTRODO DE Au.



La figura 7.3.1.1b representa un voltamperograma de la reducción de Fe(III) en ácido sulfúrico y en presencia de Phen en solución saturadas de O_2 a $\text{pH} < 0$.

En esta figura, podemos observar que la reducción de Fe(III) en presencia de oxígeno, sobre Au muestra dos picos (I y z) de reducción.

Para todas las velocidades de barrido se observan los picos I y z ; pero al invertir la dirección de barrido de potencial, el correspondiente pico de oxidación de la especie que se reduce en (z), no aparece en el voltamperograma y sólo se observa el pico de oxidación (III), de manera similar a lo observado en solución desoxigenadas.

Es importante hacer notar que el pico (z) crece en mayor proporción que el pico (I) con la velocidad de barrido, además (I) tiende a adoptar el carácter de una onda al aumentar dicha velocidad. A valores de potencial más positivos se desarrolla un pico de oxidación aproximadamente a 1.2V y el correspondiente de reducción, este hecho se observa ya desde velocidades de barrido de 20mV/s. En la tabla 7.5 se reportan los valores de los potenciales de pico (E_p) para la reducción de Fe(III) en presencia de O_2 a pH bajos.

Tabla 7.5.- E_p (V/ESH) de reducción de Fe(III) en presencia de O_2 .

Electrodo de trabajo	v/mVs^{-1}	E_p^I	E_p^Z	E_p^{III}	E_p^{IV}
Au	20	0.658	0.298	0.77	1.233 *
Au	200	0.633	0.208	0.77	1.208 *

* los potenciales fueron medidos en voltamperogramas obtenidos a $v=100mV/s$.

Analizando los resultados observamos que el pico (I) de reducción, aparece al mismo potencial, en los dos casos experimentales estudiados (en soluciones desoxigenadas y saturadas de oxígeno). Mientras que el pico (z) con $\log v$, se desplaza hacia valores más catódicos de potencial cuando la reducción se estudia en presencia de O_2 .

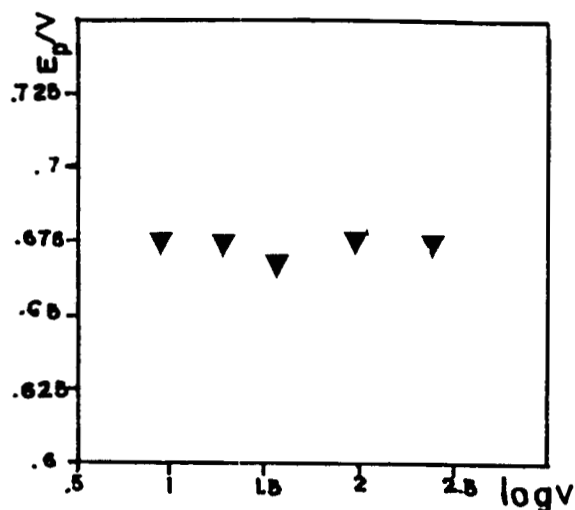


Figura 7.3.1.2b variación del potencial de pico de reducción I (E_p) en función del logaritmo de la velocidad de barrido de potencial para una solución a $pH < 0$ en presencia de O_2 .

Se observa que el E_p del pico (I) es aproximadamente constante al variar el logaritmo de la velocidad de barrido. El comportamiento para el pico (z), indica que el E_p para las diferentes velocidades de barrido de potencial presenta una dispersión de puntos dentro de cierto intervalo de potencial.

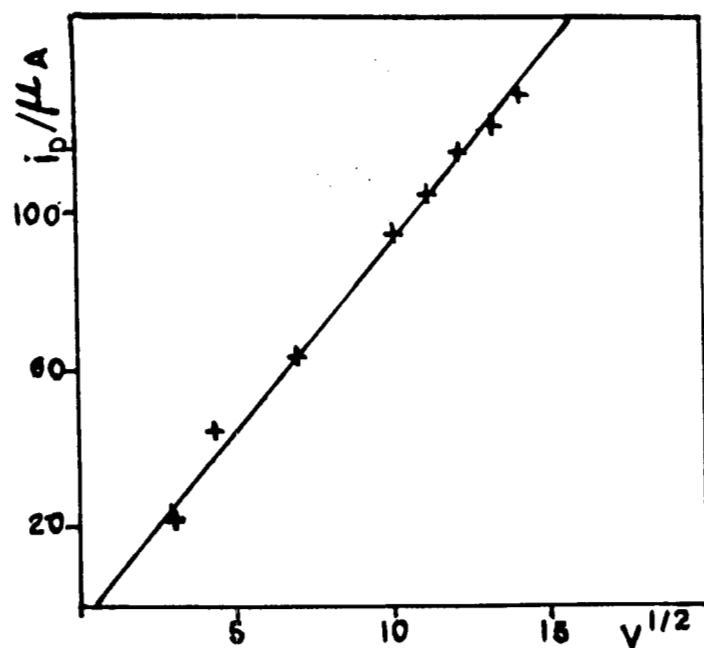


Figura 7.3.1.3b. se presenta el comportamiento de las funciones corriente ($i_p v^{-1/2} = f(\log v)$) para los picos (I)

También se construyeron gráficas de $i_p = f(v^{1/2})$, (Figura 7.3.1.3b), se encontró que para los dos picos (I y z) de reducción, los procesos están controlados por la difusión de las especies al electrodo.

Con la finalidad de establecer una mayor evidencia de la naturaleza del mecanismo que sigue la reacción electroquímica en las condiciones del experimento se muestran las relaciones $i_p^I v^{-1/2} = f(\log v)$ y $i_p^Z v^{-1/2} = f(\log v)$ para el sistema $\text{Fe(III)-Phen}^{2+}-\text{H}_2\text{SO}_4$ en presencia de O_2 . (Figura 7.3.1.3b)

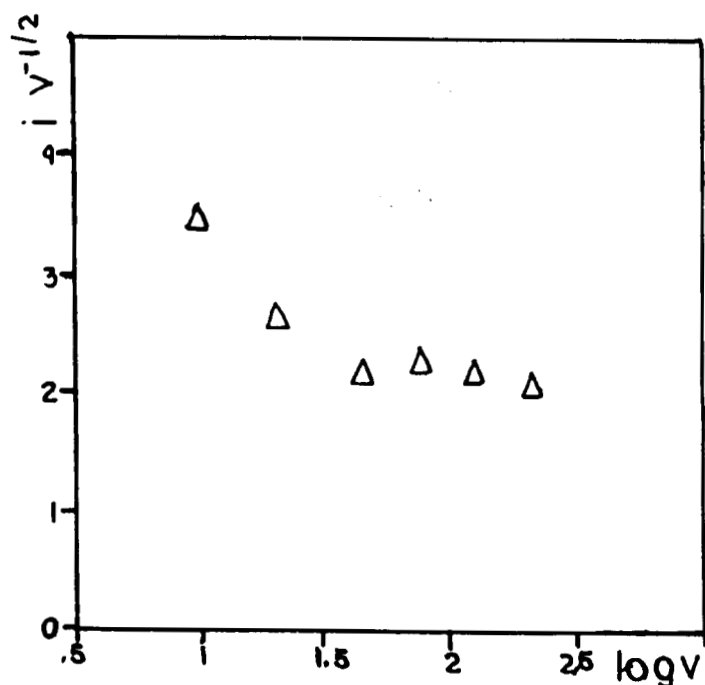


Figura 7.3.1.5b variación de la función $i_p v^{-1/2}$ con respecto a velocidad de barrido de potencial, para los picos de reducción I y z en solución saturada de O_2 .

Se observa que la función corriente disminuye con logaritmo de la velocidad de barrido, para la etapa en (I), dando evidencia de que el proceso electroquímico en este caso tiene una reacción química acoplada posterior de tipo catalítico, de acuerdo a los criterios de Nicholson y Shain⁽¹⁶⁸⁾.

Sin embargo, para el pico (z), se tiene su comportamiento para la función corriente voltamperométrica a $\log v$ bajas no presenta una conducta definida, pero a $\log v > 2$ tiende a ser constante.

Para tener una mayor información de las reacciones que estamos estudiando, se obtuvieron a partir de los voltamperogramas las relaciones de i_a/i_c y se analizó su comportamiento en función del logaritmo de la velocidad de barrido de potencial. Como es conocido para una reacción electroquímica pura y reversible, se cumple que esta relación es independiente de la v y su valor es la unidad.

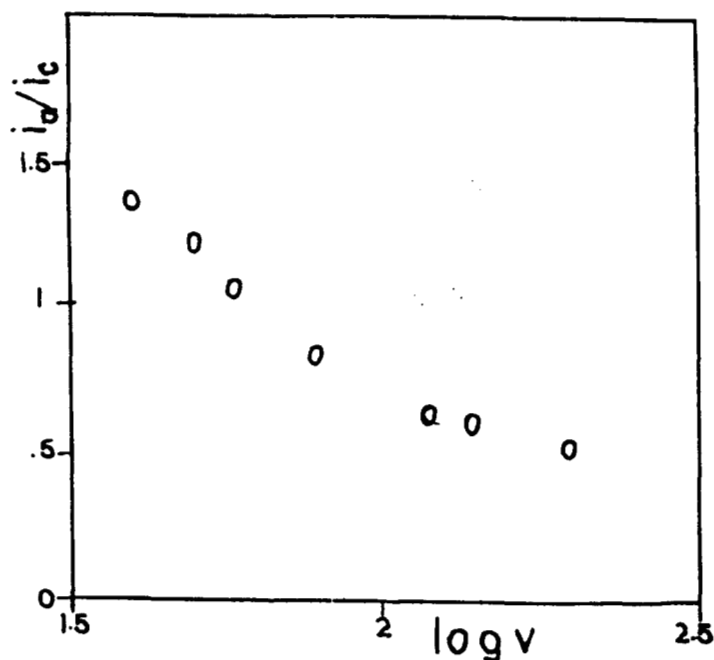


Figura 7.3.1.4b. muestra el comportamiento de $i_a/i_c = f(\log v)$, considerando al pico de oxidación (III) en relación al pico de reducción (I) en un caso, y para el pico de oxidación (III) en relación al pico de reducción (z).

En la figura se puede observar que la relación de corrientes decrece cuando el $\log v$ aumenta; esto nos proporciona evidencia de que la reacción de reducción no es muy rápida o que existe una reacción química acoplada; hecho que se observa a velocidades de barrido altas.

Efectivamente es muy interesante constatar que $v < 100 \text{ mV/s}$ aproximadamente $i_a(\text{III})/i_c(\text{I}) > 1$, indicando que la cantidad de Fe(II) oxidada al parecer es más grande de la que podría haber producido en la reducción que tiene lugar en (I). Sin embargo, a $v > 100 \text{ mV/s}$, la relación cambia, del comportamiento esperado ya que el Fe(II) producido en el pico (I) desaparece en parte por la reacción con O_2 .

Si comparamos las corriente de pico (I y z) obtenidas cuando la reducción de Fe(III) se realiza en soluciones desoxigenadas (i^N) y saturadas de oxígeno (i^O) obtenemos para el pico (I) que $i^O \sim 2i^N$. Mientras que las corrientes de pico para (z) para las condiciones antes mencionadas son del mismo orden de magnitud.

b.- ESTUDIO POR CRONOPOTENCIOMETRIA DEL PAR (A) EN PRESENCIA DE O_2 .

Una de las curvas típicas potencial-tiempo, que se obtuvieron utilizando como electrodo de trabajo un alambre de Au, se muestra en la figura 7.3.2.1b, en este caso se observaron dos mesetas con tiempos de transición τ_1 y τ_2 . El tratamiento para sistemas con respuesta como la observada en la figura 7.3.2.1b, fué propuesto por Berzins y Delahay⁽¹⁶⁸⁾.

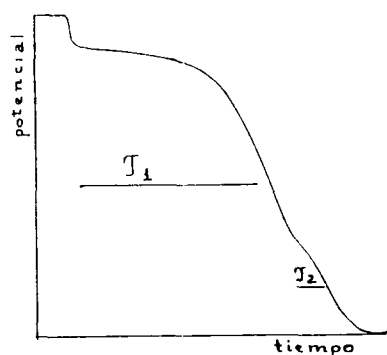


Figura 7.3.2.1b. Cronopotenciograma obtenido para la reducción de $Fe(III)$ en presencia de O_2 .

Estos autores suponen que cuando ocurren dos reacciones que pueden ser consecutivas, y una de las especies se reduce a potenciales menos catódicos que una segunda especie electroactiva, el primer proceso de reducción se trata como una transferencia de electrones sencilla cuyo tiempo de transición es τ_1 y el comportamiento de este proceso está descrito por la ecuación de Sand⁽¹⁷²⁾.

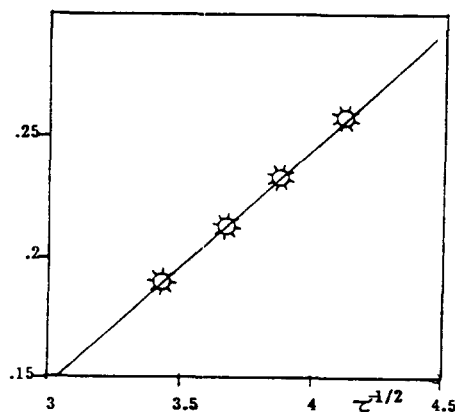


Figura 7.3.2.2b variación de $i=f(\tau_1^{-1/2})$ para la primera meseta de reducción.

En la figura 7.3.2.2b- se encuentra una relación lineal para la función $i=f(\tau_1^{1/2})$, para la primera meseta, lo que indica que esta etapa de la reacción está controlada por la difusión de la especie electroactiva al electrodo.

Cuando esta etapa está concluida, es decir, $t > \tau_1$ en la superficie del electrodo la primera especie electroactiva se ha agotado, entonces el potencial cambia hasta alcanzar un valor en el cual ocurre la segunda etapa de la reacción electroquímica. La relación que existe entre los tiempos de transición de las etapas de reacción, cumplen con la siguiente ecuación:

$$\tau_2^* = (\tau_1 + \tau_2)^{1/2} - (\tau_1)^{1/2} = \frac{n_2 F A D_{O_2}^{1/2} \pi^{1/2} C_{O_2}}{2i} \quad (12)$$

Esta ecuación es la que se utiliza para analizar el comportamiento de reacciones que ocurren con transferencia de carga consecutiva e independiente⁽¹²⁾. Para nuestro sistema en estudio se trazó la relación de tiempo de transición $i=f(\tau_2^*)$, los resultados se reportan en la figura 7.3.2.3b; obteniéndose un comportamiento lineal, es decir que lo que se reduce en la segunda meseta no es el producto de reducción electroquímica que provoca la primera meseta.

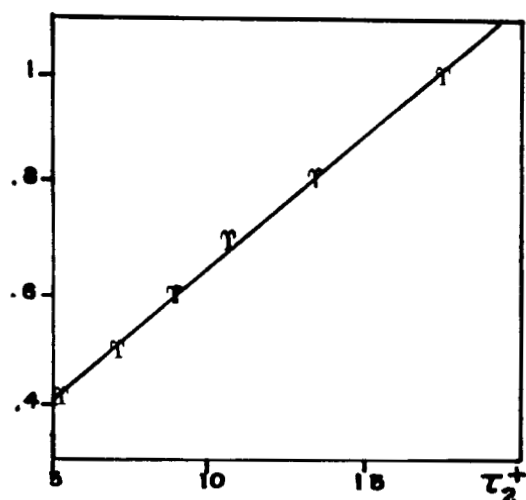


Figura 7.3.2.3b. variación de la corriente en función τ_2^* para la segunda meseta de reducción del sistema $\text{Fe(III)-Phen}^{n-}\text{-H}_2\text{SO}_4$ en presencia de O_2 .

También se calcularon las funciones cronopotenciométricas para la primera etapa del proceso reducción de Fe(III) en presencia de O_2 .

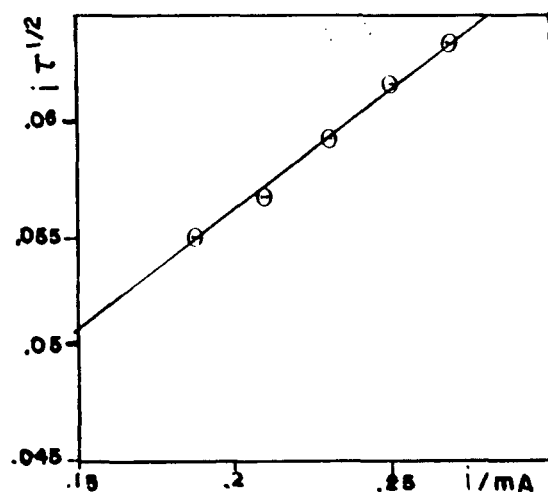


Figura 7.3.2.4b. representa la relación de $i\tau_1^{1/2}=f(i)$, para la primera meseta de reducción que se presenta en el cronopotenciograma.

La figura 7.3.2.4b, muestra la variación de la función cronopotenciométrica en función de la corriente de electrólisis impuesta, para la primera meseta de reducción, el aumento de ésta con i indica que el proceso involucrado en esta meseta es una reacción de tipo electroquímica-química catalítica EC'.

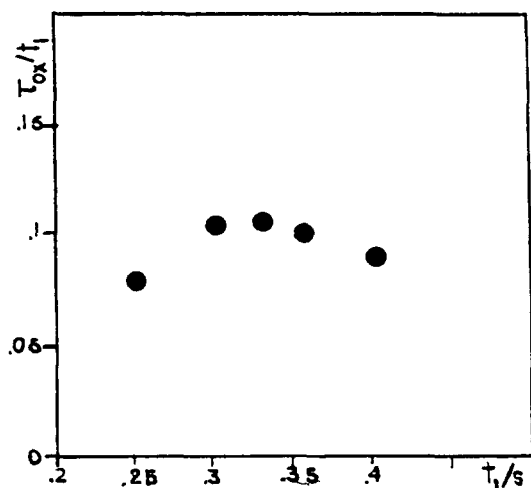


Figura 7.3.2.5b representa la relación $\tau_{ox}/t_1=f(t_1)$, cuando se aplica un pulso con corriente de 1mA.

La técnica de cronopotenciometría de corriente inversa se aplicó para aclarar el comportamiento del proceso que se efectúa en la primera meseta. Se encontró que la relación de τ_{ox}/t_1 es próxima a 0.1, para diferentes tiempos de aplicación del pulso ($t_1 < \tau_{red}$), para corriente constante de electrólisis impuesta, en este caso de 1mA. El rendimiento de la especie reducida no es del 100% ya que parte de ella está desapareciendo de las cercanías del electrodo para ser utilizada en la reacción con el O_2 presente en la solución, formando nuevo Fe(III) que se reduce otra vez, es decir, existe una reacción catalítica.

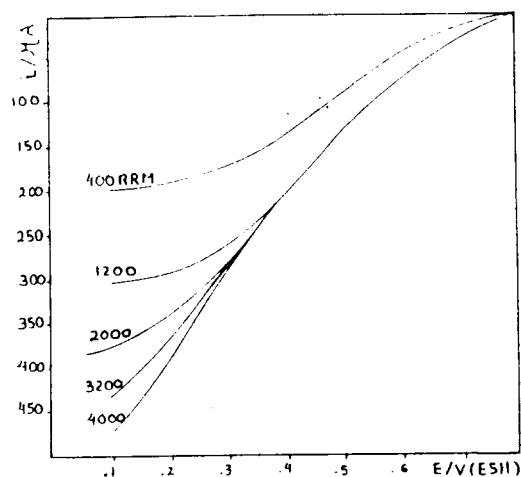
Analizando los resultados obtenidos por cronopotenciometría directa e inversa de corriente, podemos decir que la reducción de Fe(III) en presencia de oxígeno, ocurre en dos etapas consecutivas e independientes, que ambas están controladas por la difusión. Además se obtuvo evidencias que la primera etapa del proceso presenta una reacción química acoplada, que cataliza a la reacción electroquímica de reducción caracterizada por el pico (I). Por otra parte la naturaleza del pico (z), similar al observado en presencia de N_2 , el cual queda sin asignar.

Es necesario resaltar que en este caso el hecho de que en VC aparezcan 2 picos de reducción, en CP directa naturalmente se presentan dos mesetas, contrariamente a lo obtenido en N_2 . Estos resultados permitirían proponer que el proceso de reducción más catódico observado en presencia de oxígeno, bien es un proceso diferente al que se observa en presencia de N_2 , bien que lo que se produce en la reacción química de Fe(II) con O_2 es el responsable de este proceso de reducción (H_2O_2 , O_2^- etc) o afecta de alguna manera al proceso observado en N_2 , que en este caso si se detecta por CP.

b.-ESTUDIO POR EDR DEL SISTEMA (A) EN SOLUCIONES SATURADAS DE O_2 .

Para investigar el efecto catalítico del par (A), sobre la reducción de O_2 y con el fin de obtener una medida directa de dicho efecto, se determinó la corriente de reducción desarrollada durante el proceso. Se trazaron las curvas i-E, para la reducción de Fe(III) en H_2SO_4 1M y Phen" 0.1M, pero en este caso la solución se saturó de O_2 .

Para estas curvas i - E se obtuvieron corrientes de reducción, superiores a las obtenidas para el mismo sistema, pero cuando la reacción transcurre en ausencia de oxígeno.



En la figura 7.3.3.1b se reportan las curvas i - E , obtenidas para diferentes velocidades de rotación del electrodo disco de Pt. Las ω reportadas en la figura son: a)400, b)1200, c)2000, d)3200, e)4000 RPM.

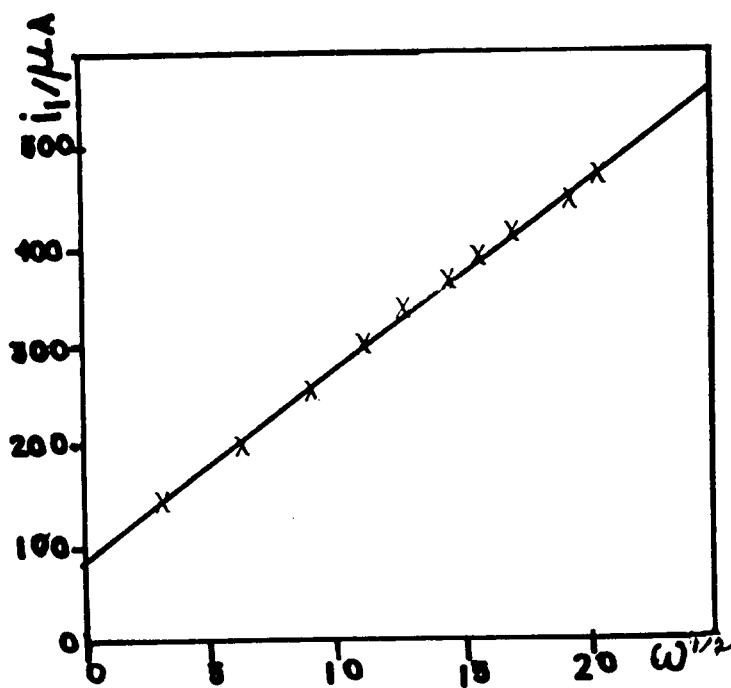


Figura 7.3.3.2b muestra el comportamiento del sistema con respecto a la ley de Levich.

Con base a estas curvas se midieron las corrientes límites de difusión (i_l), a un valor de potencial de 0.15V/ESH. Con estos valores se estableció la relación de $i_l = f(\omega^{1/2})$, la gráfica obtenida se muestra en la figura 7.3.3.2b. En esta curva se observa que la corriente límite del proceso varía linealmente con la raíz cuadrada de ω . Es decir, el proceso está controlado por la difusión, la pendiente de esta curva resultó ser de $1.9 \times 10^{-1} \mu\text{A} \cdot \text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$, esto es 6 veces mayor a la pendiente que se encontró para cuando el proceso de estudio en soluciones desoxigenadas, indicando que la concentración de Fe(III) que existe en la interfase en presencia de oxígeno es mucho mayor, prueba clara de que el Fe(III) se está regenerando por la reacción de tipo EC'.

CALCULO DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE LA REACCION ACOPLADA

A partir de las curvas i - E se pueden obtener los valores $E_{1/2}$ para las diferentes ω utilizadas para este estudio, con estos datos se puede calcular la constante de velocidad de la reacción acoplada (K).

Consideremos un mecanismo de tipo:



Para justificar el mecanismo propuesto en el modelo, se desarrolla un tratamiento matemático, que tiene como base, la relación entre $E_{1/2}$ con respecto a $\omega^{(12,181)}$, de la siguiente manera:

$$E_{1/2} = E_a + \frac{RT}{nF} \ln D^{-1/6} \nu^{1/6} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K}{\omega} \quad (13)$$

Tomando en consideración las evidencias aportadas por las diferentes técnicas electroquímicas utilizadas, en el estudio de la reacción, tenemos argumentos para considerar las características cinéticas de la reacción acoplada.

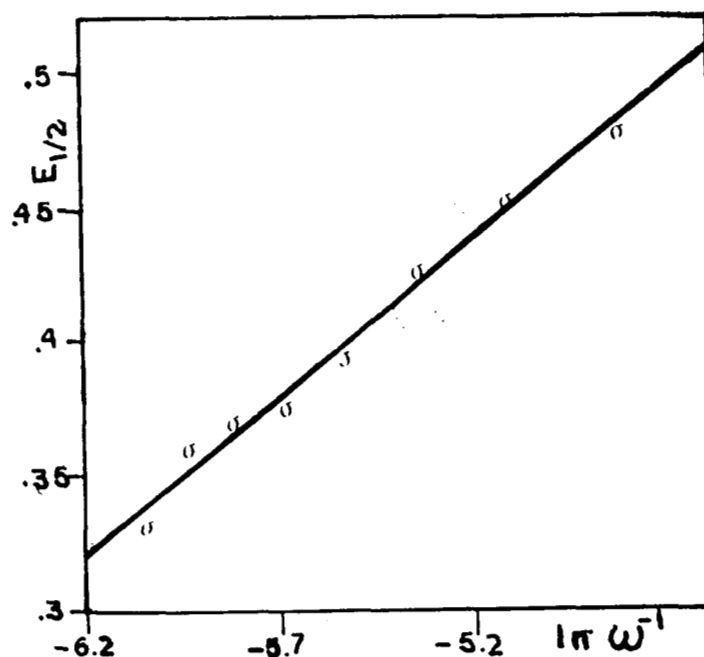


Figura 7.3.3.3b, se muestra el comportamiento $E_{1/2}=f(\ln \omega^{-1})$ para la reducción del Fe(III) en presencia de O_2 . Se obtuvo una relación lineal para este sistema y a partir de la ordenada al origen se obtiene el valor de K.

El cálculo de la constante de velocidad de la reacción acoplada se hizo a partir de la relación $E_{1/2} = f(\ln \omega^{-1})$. De la ordenada al origen de la recta que se obtuvo (figura 7.3.3.3b), se calculó el valor de K, cuyo valor se reporta en la tabla 7.6.

7.4.-CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA DEL SISTEMA B POR DIFERENTES TECNICAS.

El sistema B fue estudiado con las mismas técnicas electroquímicas que se aplicaron en el caso del sistema A, es decir, por VC, CP, EDR. También la caracterización de éste, se llevó a cabo en soluciones desoxigenadas y saturadas de oxígeno. Los resultados se presentarán siguiendo la misma sistematización que para el par A.

a.-ESTUDIO POR VC DEL PAR B EN SOLUCIONES DESOXIGENADAS.

VOLTAMPEROGRAMAS OBTENIDOS SOBRE ELECTRODOS DE Au .

De la misma manera que en el caso del par A se trazaron voltamperogramas a partir del potencial de corriente nula ($E_{i=0}=0.9$ V/ESH) y se determinaron con base en estas curvas los parámetros de

interés en voltamperometría (i_p , E_p , i_p/i_c , etc.). Esta información nos permitió realizar un análisis del comportamiento del sistema.

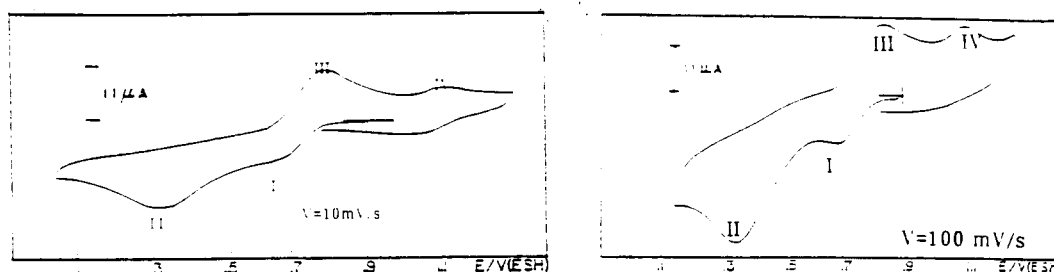


Figura 7.4.1.1a voltamperograma obtenido para el sistema B en soluciones desoxigenadas a pH=0.

Cuando se utiliza un electrodo de Au como electrodo de trabajo, se encuentran para la reducción del sistema B (Figura 7.4.1.1a), dos picos (I y II) y un solo pico de oxidación, que corresponde a la oxidación de la especie reducida en (I). El pico (I) se desplaza con la velocidad de barrido (v), mientras que (II) no tiene un comportamiento muy claro.

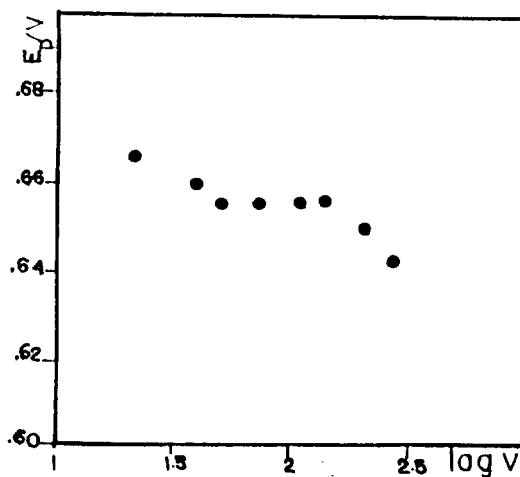
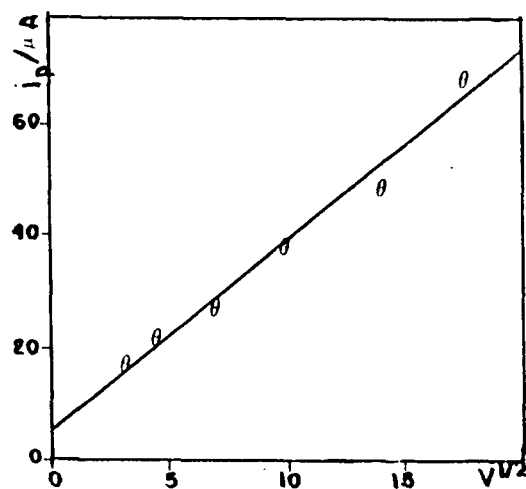


Figura 7.4.2.2a variación de $E_p = f(\log v)$ obtenido para el pico (I).

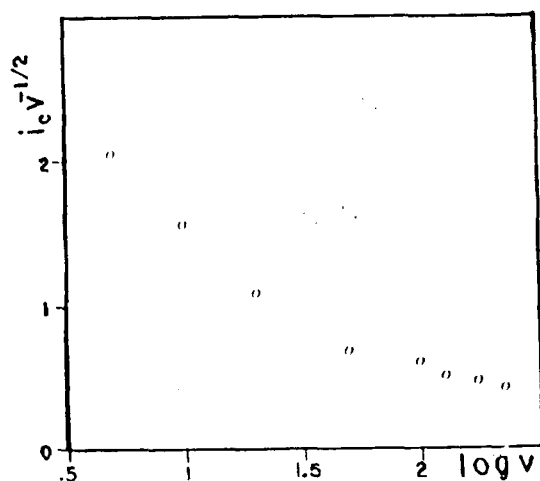
La figura 7.4.2.2a muestra la relación de $E_p = f(\log v)$ donde se observa un desplazamiento de E_p hacia valores catódicos de potencial, cuando el logaritmo de v aumenta. Para $v > 100 \text{ mV/s}$, el E_p del pico (I) se desplaza 60 mV/década de velocidad. Esto nos da evidencia de que al proceso de transferencia de carga observado en el pico (I) está acoplada una reacción química posterior o bien que la transferencia de electrones no es tan rápida.

Los valores de potencial de pico del pico (I) para este sistema (0.630 V) son más catódicos que los correspondientes valores del sistema A (del orden (0.67 V), indicando con esto que efectivamente se ha cambiado la especie electroactiva que está involucrada en el proceso, como lo predice el diagrama de Pourbaix (Figura 36).



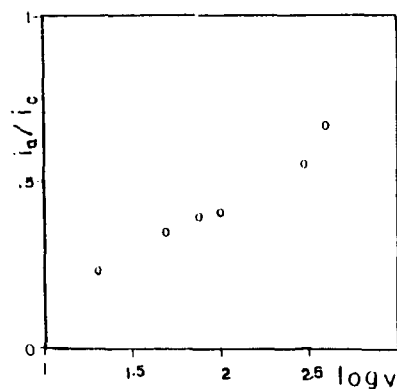
En la figura 7.4.1.3a, se reportan los resultados que se obtuvieron, para $i_p = f(v^{1/2})$ para los pico (I)

El comportamiento que se muestra en estas gráficas, indica que ambos procesos están gobernados por un régimen difusional. La pendiente de la curva del pico (I) es 7.5 veces que la pendiente del pico (II), indicando una vez más que el pico (II) involucra la reducción de una especie química diferente al Fe(III) y que está en mayor concentración.



En la figura 7.4.1.4.a, se presenta la relación entre $i_p v^{-1/2} = f(\log v)$; para el pico (I y II) en Au.

Se encontró que para el pico (I), la función corriente ($i_p v^{-1/2}$) disminuye al aumentar el logaritmo de v . El comportamiento de (I) se puede atribuir, a la presencia de una reacción química acoplada posterior a la transferencia de electrones.



En la figura 7.4.1.5a, variación de i_{III}/i_I en función del logaritmo de v .

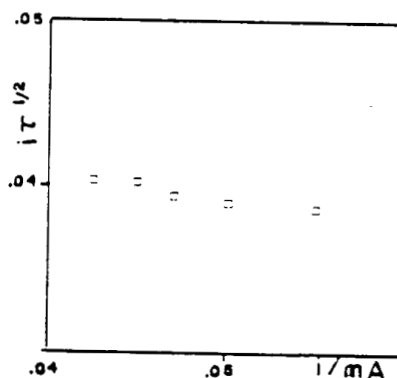
De la gráfica se puede observar que para valores de $v < 50 \text{ mV/s}$, la relación de i_{III}/i_I varía con la velocidad de barrido y es inferior a 1, pero cuando $v > 50 \text{ mV/s}$ muestra que la relación de corrientes adopta un valor constante (próximo a la unidad). Este comportamiento indica que efectivamente existe una reacción química reversible acoplada posterior a la transferencia de electrones. Sin embargo, esta reacción

química tiene una velocidad pequeña ya que solo se manifiesta a velocidades de barrido lentas, esta reacción podría ser la formación del complejo $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$, que a pesar de que en estas condiciones de pH no es una especie predominante (capítulo V), podría formarse en concentración pequeña, además como es poco estable sólo se observa a velocidades de barrido lentas, esta afirmación se confirma por la aparición apenas apreciable del pico (IV) a potenciales $E \sim 1.0\text{V}$.

7.4.2.-RESULTADOS OBTENIDOS POR CRONOPOTENCIOMETRIA.

a.-ESTUDIO POR CRONOPOTENCIOMETRIA DEL PAR (B) EN SOLUCIONES DESOXIGENADAS.

Los resultados obtenidos por CP, para la reducción de Fe(III) a $\text{pH}=0$, $\text{pSO}_4'=0$ y $\text{pPhen}''=1$ impuestos, muestran que para este sistema sólo se observa una meseta de reducción bien definida. A partir de esta curva se midieron los tiempos de transición (τ). De la misma manera que para el sistema A los dos procesos de reducción que se manifiestan en VC, aparecen como uno solo en CP. El comportamiento del sistema B es similar al mostrado por el sistema A en las mismas condiciones experimentales (figura 7.3.2.2a).



La figura 7.4.2.1a muestra la variación $i\tau^{1/2} = f(i)$ para el sistema B en soluciones desoxigenadas.

Obteniéndose un valor constante para esta relación ; esto nos indica que la reducción de Fe(III), se efectúa a través de un mecanismo de transferencia de carga puro bien que existe una reacción química acoplada posterior.

También, se midieron los potenciales de $E_{\tau/4}$, con estos valores se construyó un gráfico en función del logaritmo de (i). En la figura

7.4.2.2a se reporta el comportamiento del sistema para la función, obteniendo que el valor de $E_{\tau/4}$ es independiente del logaritmo de (i). Esto nos proporcionó otro argumento para decir, que la reducción de Fe(III) se efectúa por medio de un mecanismo rápido, como si no existiera una reacción química acoplada.

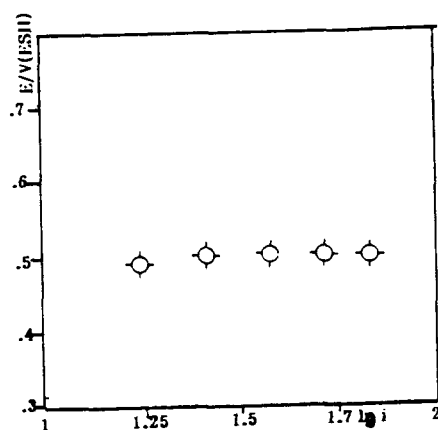


Figura 7.4.2.2a variación de $E_{\tau/4} = f(\log i)$

Desafortunadamente, no se pudieron obtener los cronopotenciogramas con inversión de corriente, para evidenciar a la reacción química acoplada.

7.4.3.-ELECTRODO DISCO ROTATORIO (EDR).

a.- ESTUDIO POR EDR DEL PAR (B) EN SOLUCIONES DESOXIGENADAS.

De la misma manera que para el sistema A se obtuvieron curvas i - E para la reducción de Fe(III), a diferentes velocidades de rotación (ω) y realizando un barrido lento de potencial (10mV/s). A partir de estas curvas se determinaron las corrientes límite de difusión del proceso; con estos datos se construyó una gráfica $i_l = f(\omega^{1/2})$.

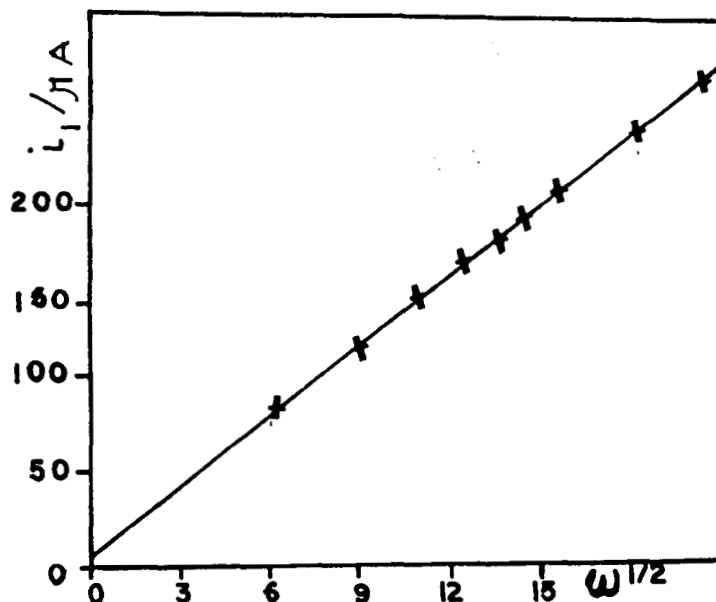


Figura 7.4.3.1a, variación de $i_l = f(\omega^{1/2})$, para la reducción de Fe(III) a pH=0 en soluciones desoxigenadas.

El comportamiento observado en la figura, indica que el proceso está controlado por difusión, la aproximación a la Ley de Levich es muy buena.

Por medio de la pendiente de la recta obtenida, se calculó el coeficiente de difusión de la especie electroactiva (D); la especie de Fe(III) que predomina en la solución, es el FeSO_4^+ . Los resultados de D , se reportan en la tabla 7.3, Es necesario indicar que en este caso se obtiene un valor de D aproximadamente 10 veces mayor que el obtenido a pH<0, la explicación de esta diferencia no es clara.

Para calcular los parámetros electrocinéticos, se midieron a partir de las curva i - E para las diferentes ω , valores de corriente (i) a potenciales próximos al pie de la onda, con estos datos se construyó una gráfica de $1/i = f(\omega^{1/2})$ (figura 7.4.3.2a), las relaciones lineales que se obtuvieron, permitieron por extrapolación a la ordenada al origen determinar el valor de i_k (corriente de transferencia).

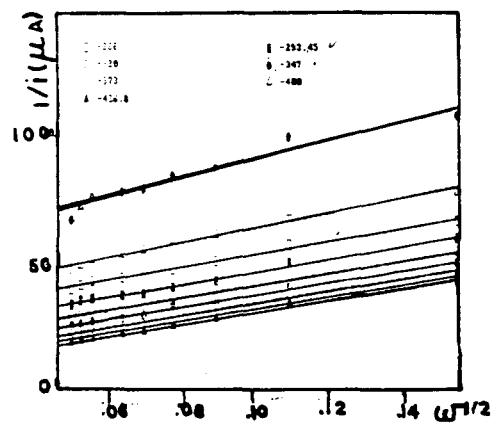


Figura 7.4.3.2a variación del inverso de la corriente de reducción del sistema con respecto de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación.

Conociendo los datos de i_k se traza una relación entre $\ln i_k = f(E - E^0)$, el valor para $E^0 = 0.78V/ESH$, (figura 7.4.3.3a), obteniéndose una relación lineal, de la pendiente se calculó el valor de la constante αn_α .

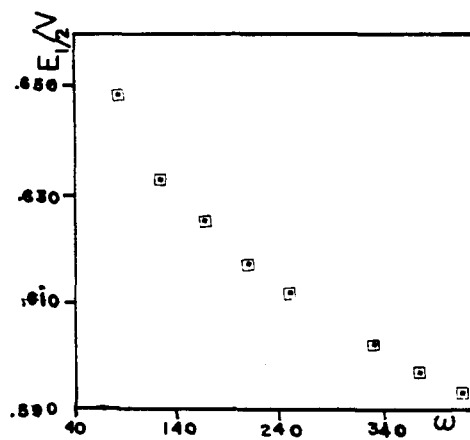
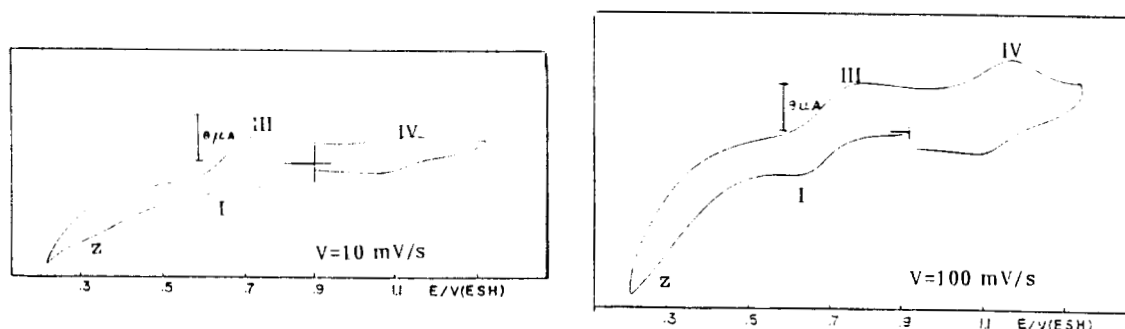


Figura 7.4.3.4a variación del potencial de media onda ($E_{1/2}$) con respecto al logaritmo de la velocidad de $\omega^{1/2}$.

La constante de velocidad de transferencia de carga se determinó a partir de pendiente de la recta obtenida por la relación entre $E_{1/2} = F(\ln \omega^{1/2})$, este método fue el utilizado para calcular este parámetro en el sistema A. En la figura 7.4.3.4a se muestra el comportamiento observado. El valor de k^0 se reporta en la tabla 7.4, como puede observarse la velocidad de la transferencia de electrones disminuye conforme el pH aumenta. Por otra parte es necesario hacer notar que se ha despreciado, en este cálculo el hecho de que aparece apenas detectable la presencia de una reacción química acoplada posterior.

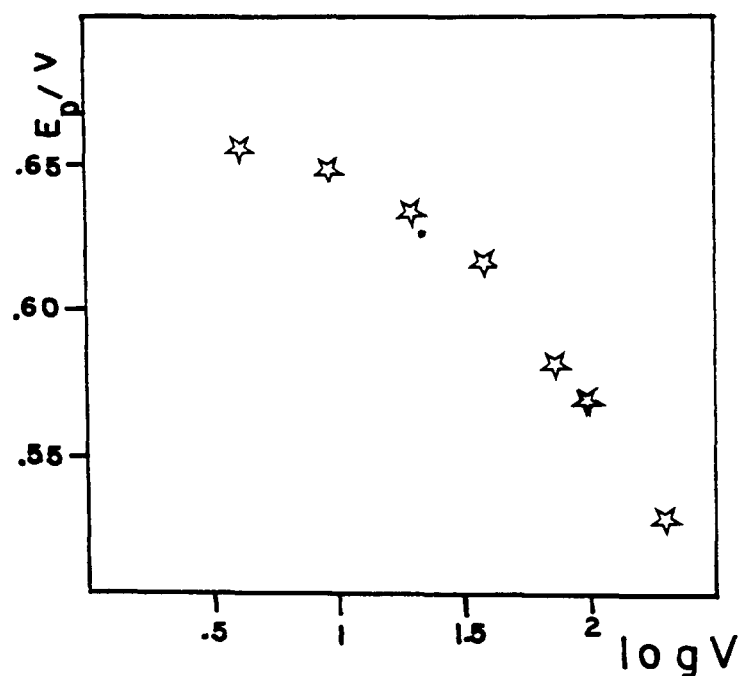
b.-ESTUDIO VC DEL SISTEMA B EN SOLUCIONES SATURADAS DE O_2 .
VOLTAMPEROGRAMAS OBTENIDOS SOBRE Au



En la figura 7.4.1.b., se reporta el voltamperograma que se obtuvo para la reducción de $Fe(III)$ en presencia de O_2 sobre un electrodo de Au , a $pH=0$.

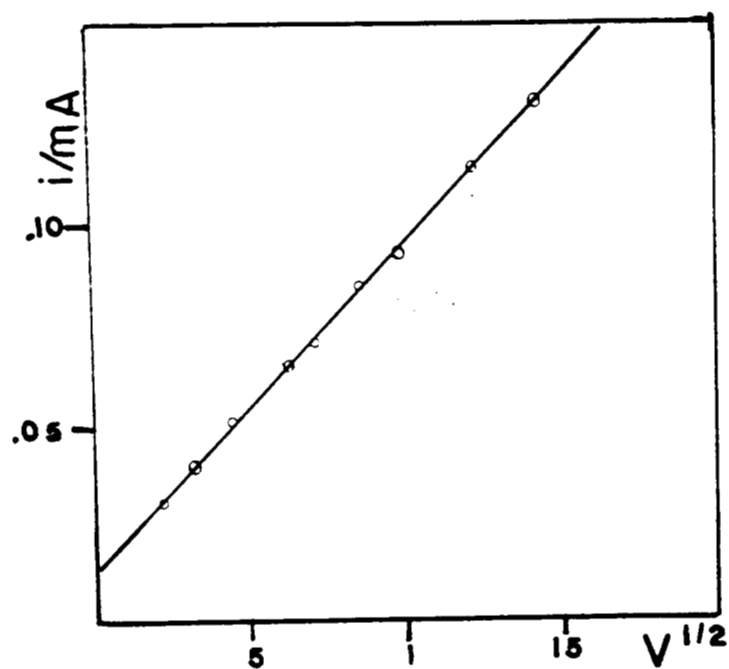
En este voltamperograma se observan dos picos de reducción (I y z). El pico de reducción (z) se caracteriza, porque al aumentar la velocidad de barrido tiende a desplazarse catódicamente y se podría confundir con el muro de electroactividad para estas condiciones de

estudio. De la figura también se puede observar que al invertir el barrido de potencial se obtiene un pico de oxidación (III) que corresponde a la especie reducida en (I). Se midieron los potenciales de pico (I), y se analizó su comportamiento con respecto a la velocidad de barrido.



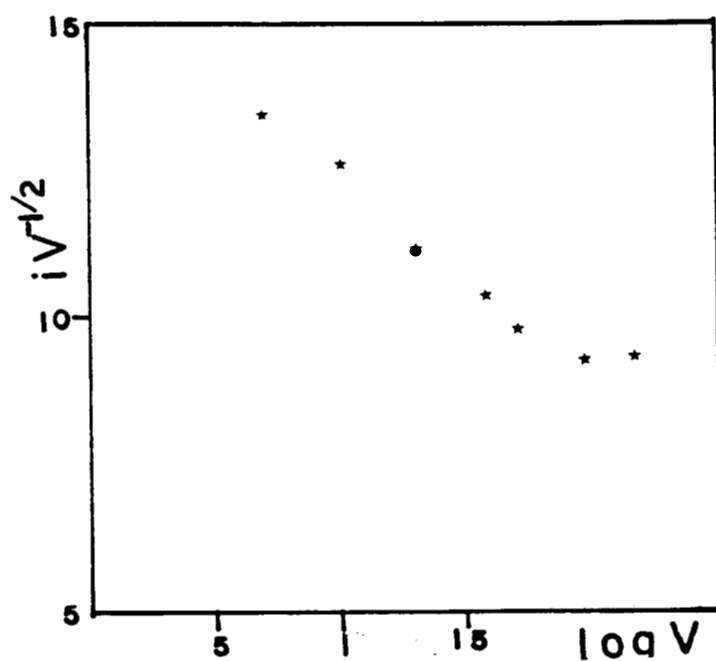
En la figura 7.4.1.2b, se presentan los resultados que se observaron para la relación $E_p = f(\log v)$, para el pico (I).

En caso se obtuvo un desplazamiento del potencial de pico con el logaritmo de la velocidad de barrido ($\Delta E > 60 \text{ mV/década}$), indicando la presencia de una reacción posterior a la transferencia de electrones.



La figura 7.4.1.3b muestra la gráfica de $i_p = f(v^{1/2})$, para el pico (I), observado en un electrodo de Au.

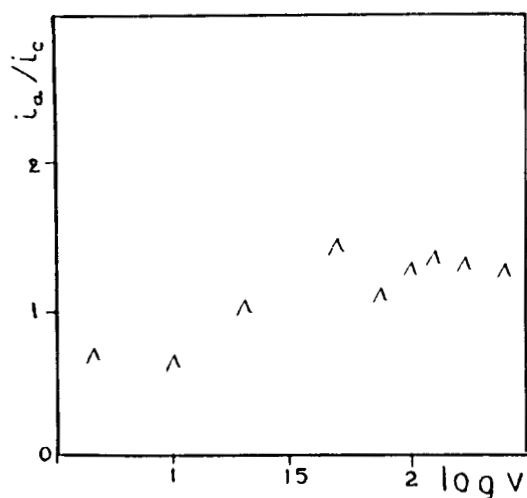
El comportamiento de la función indica que el proceso no está controlado por la difusión ya que para esta relación no se obtiene un comportamiento lineal.



La figura 7.4.1.4b, muestra la variación de $i_p v^{-1/2} = f(\log v)$.

Del comportamiento de la figura se observa que la función corriente decrece con el incremento de la velocidad de barrido. Esto nos indica que existe una reacción acoplada catalítica posterior al proceso electroquímico.

Para confirmar la información obtenida en la figura 7.4.1.4b, se calculó la relación entre la corriente anódica y catódica (i_{III}/i_I), los resultados que se obtuvieron en función del logaritmo de la velocidad de barrido.



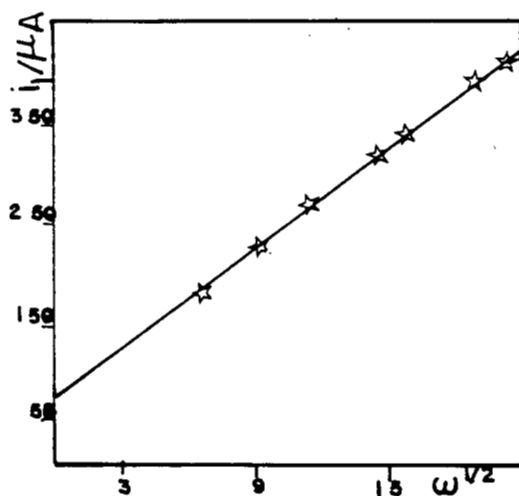
La figura 7.4.1.5b se reporta la variación de $i_{III}/i_{II}=f(\log v)$.

La relación de corrientes crece con el aumento de $\log v$, pero además el valor de dicha relación es superior a la unidad. Este comportamiento del sistema es similar al observado en el caso de la reducción de A en presencia de O_2 .

El estudio cronopotenciométrico del sistema B en presencia de oxígeno no fue posible analizarlo, ya que los resultados obtenidos no son fáciles de interpretar.

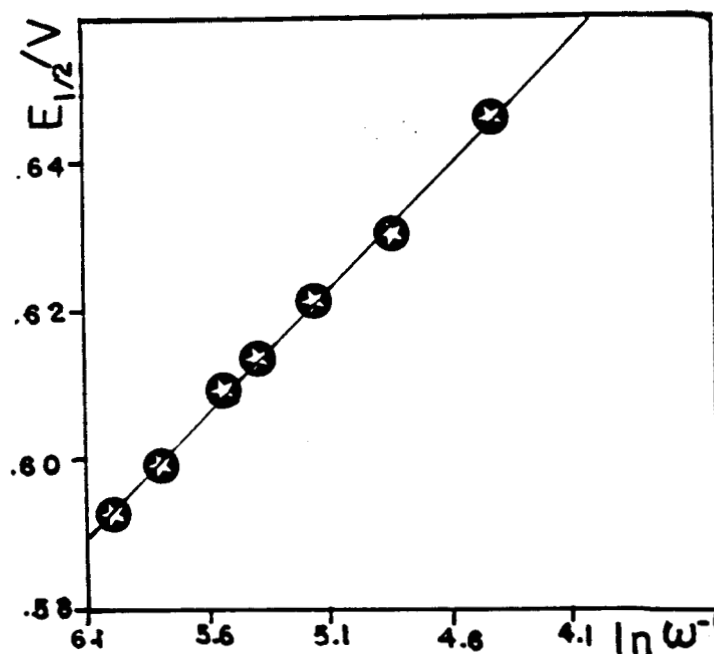
b.-ESTUDIO POR EDR DEL SISTEMA B EN SOLUCIONES SATURADAS DE
OXIGENADAS.

De la misma manera que en el para el sistema A en presencia de O_2 , se obtuvieron las curvas i-E, en condiciones estacionarias.



La figura 7.4.3.1b, muestra la relación entre $i_l = f(\omega^{1/2})$, para ver verificar si el sistema cumple con la ecuación de Levich.

El comportamiento observado en la gráfica indica que el proceso está controlado por la difusión, ya que para esta relación se obtiene un comportamiento lineal. La pendiente de esta recta se reporta en la tabla 7.3. Comparando los valores de las pendientes obtenidas, en este caso y para cuando la reducción de Fe(III) se realiza en soluciones desoxigenadas, se encontró que la pendiente correspondiente para el proceso estudiado en presencia de O_2 fue superior a la pendiente del proceso en ausencia de O_2 ; esto podría ser un indicio de que la concentración de Fe(III) en interfase electrodo-disolución se ve aumentada por una reacción entre el Fe(II) electrogenerado durante el proceso de reducción y el O_2 presente en la disolución.



En la figura 7.4.3.2b, reportamos el comportamiento de la $E_{1/2}=f(\ln \omega^{-1})$ para la reacción que estamos estudiando, y a partir de la pendiente de la recta que se obtiene se calculó, de la misma manera que en el sistema A, la constante de la reacción química acoplada (K), el valor obtenido se reporta en la tabla 7.6.

7.5.-CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA DEL SISTEMA C POR DIFERENTES TECNICAS.

Cuando se estudia la reducción de Fe(III) en condiciones de amortiguamiento en $pSO_4'=0$, $pPhen''=1$ y $pH=1.15$, la especie predominante en el sistema es $Fe(SO_4)_2^-$. Esta especie es la que se reduce electroquímicamente y genera una especie $Fe(II)'$, en este caso la especie predominante es el $[FePhen_3]^{2+}$. Por las tres técnicas utilizadas en este estudio se trata de aclarar este mecanismo con que procede la reducción del Fe(III), en soluciones libres de oxígeno.

7.5.1.-VOLTAMPEROMETRIA DE BARRIDO TRIANGULAR.

a.-ESTUDIO POR VC DEL PAR C EN SOLUCIONES DESOXIGENADAS.

VOLTAMPEROGRAMAS OBTENIDOS SOBRE UN ELECTRODO Au.

Por esta técnica se obtienen los voltamperogramas para la reducción de Fe(III), en el medio considerado. La respuesta que se obtiene para el proceso se reporta en la figura 7.5.1.1a., se puede observar que al cambiar el pH, el comportamiento electroquímico del sistema cambia considerablemente.

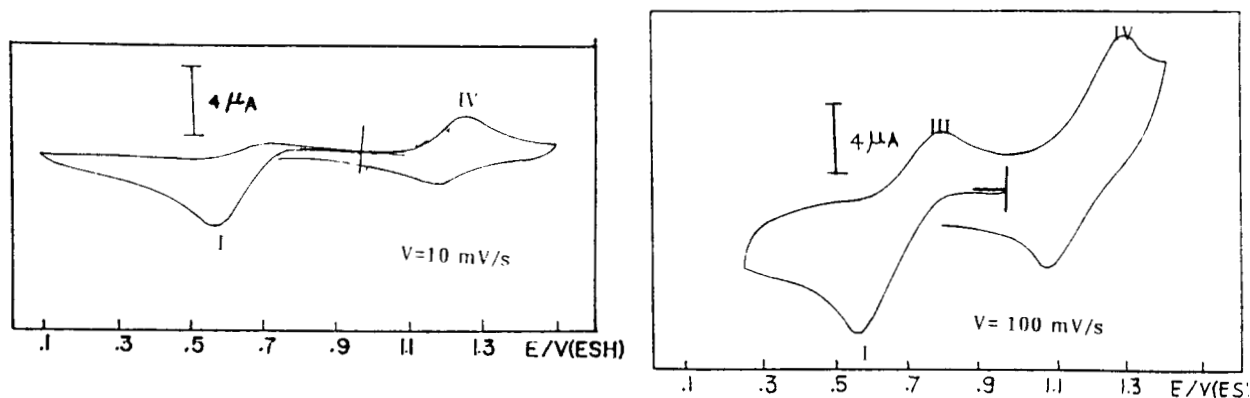
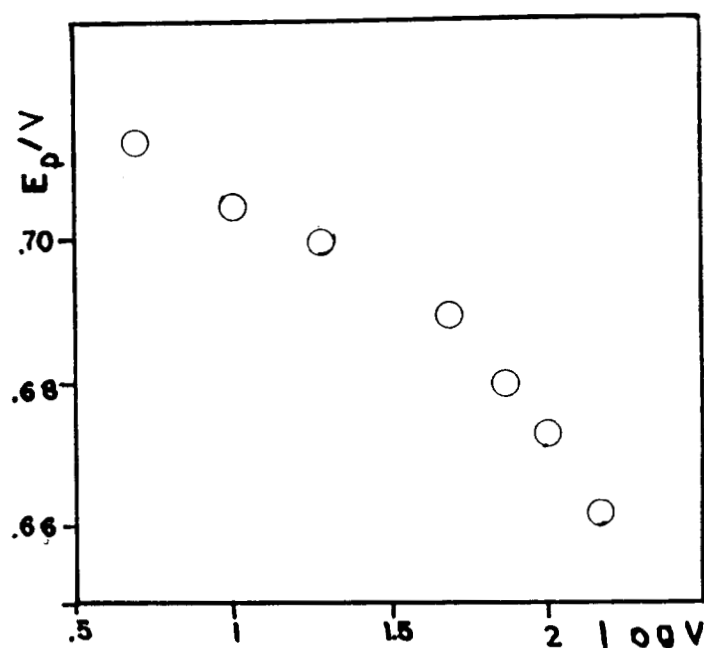


Figura 7.5.1.1a voltamperograma obtenido para la reducción de Fe(III) en presencia de Phen 0.1M a $\text{pH}=1.15$ y $\text{pSO}_4'=0$, sobre un electrodo de Au.

Se observa un sólo pico de reducción (I), desapareciendo el pico (II) que se observa a pH más ácidos; por otra parte en oxidación, el pico (III) que corresponde a la oxidación de la especie formada en (I) disminuye considerablemente, y sólo se observa a velocidades de barrido de potencial grandes; por otra parte aparece otro pico de oxidación (IV) a potenciales más anódicos ($E=1.1\text{V/ESH}$), el cual genera una especie que en el segundo barrido de reducción forma un pico que no se observa en el primer barrido de potencial. El pico (IV) está relacionado con el pico (I).

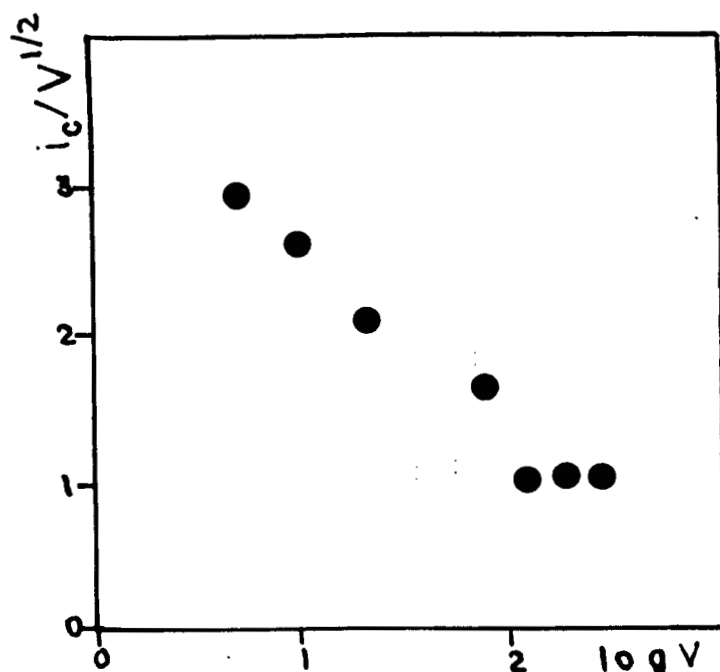
El comportamiento del sistema se puede atribuir, a que la especie electrogenerada durante la reducción en (I) se transforma químicamente con una velocidad grande. A (v) lentas se da tiempo a que la reacción química transcurra, pero a (v) rápidas, no todo el Fe(II) electrogenerado en la interfase reacciona, por lo que es detectado en el pico de oxidación (III).

Es importante hacer notar una vez más que el pico (I) se desplaza hacia valores más catódicos de potencial con respecto a los sistemas A y B, con lo que se corrobora lo predicho por el diagrama de Pourbaix (Figura 27), para el sistema F(II)/Fe(III) en H_2SO_4 y que el pico (IV) aparece a potenciales correspondientes a la oxidación de $[FePhen_3]^{+2}/[FePhen_3]^{+3}$ de acuerdo a lo reportado en la figura 36.



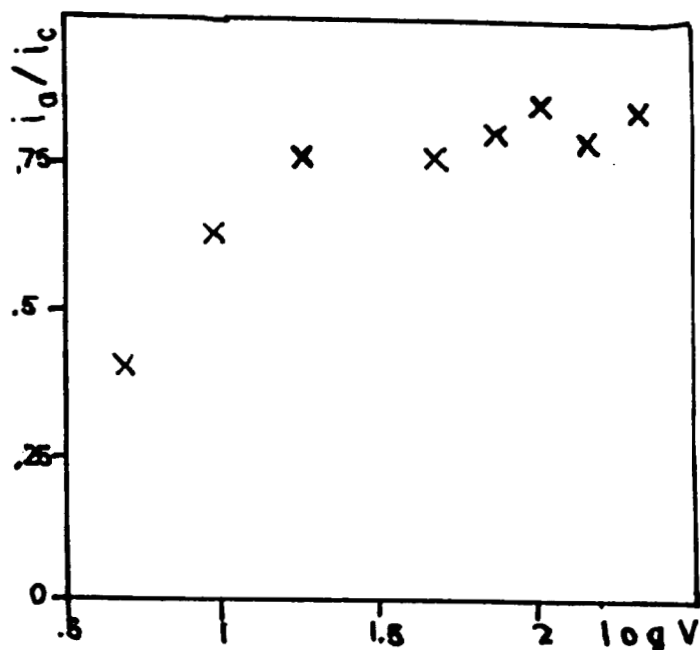
La figura 7.5.1.2a se reporta el comportamiento del sistema para la relación $E_p = f(\log v)$, del pico (I).

Encontramos que los E_p , medidos a partir de los experimentos realizados sufren desplazamientos catódicos pequeños con respecto a la velocidad de barrido (del orden de 30 mV/década de velocidad de barrido); indicando con esto bien que la reacción electroquímica es irreversible o que existe una reacción química posterior.



En la figura 7.5.1.3a reporta el comportamiento observado para la relación de $i_p v^{-1/2} = f(\log v)$ del sistema.

La función corriente decrece con el logaritmo de velocidad de barrido, indicando de esta manera la presencia de una reacción tipo EC o bien una transferencia de electrones no muy rápida.



La figura 7.5.1.4a se reporta la relación de $i_{III}/i_I = f(\log v)$.

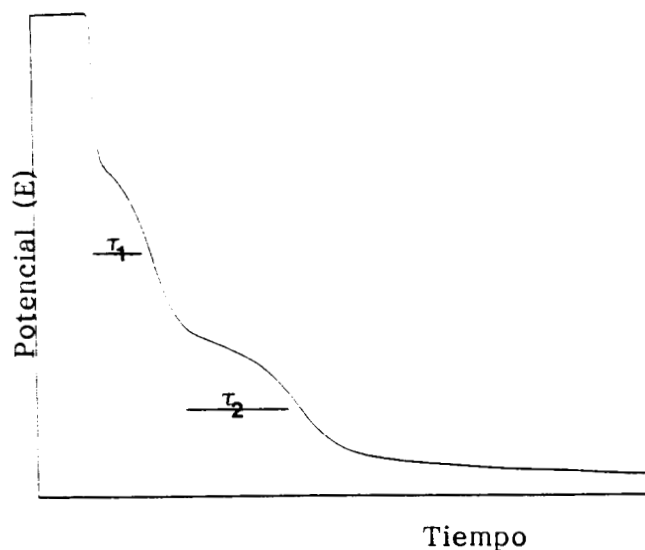
Se observa que la relación del pico de oxidación de Fe(II) libre (pico III) con respecto al pico de reducción del Fe(III) libre (pico I) es inferior a uno y aumenta conforme (v) aumenta, este comportamiento es similar al reportado por Nicholson y Shain para una reacción EC_i es decir, que la reacción química acoplada es posterior a

la transferencia de electrones y además es irreversible, dicho de otra manera, la reacción química forma una especie química que no se oxida al valor de potencial cercano a la reducción de Fe(III), esto queda corroborado ya que la especie formada se oxida a $E=1.1V/ESH$. Para confirmar lo antes descrito, se observa la relación de i_{IV}/i_I disminuye conforme (v) aumenta.

7.5.2.- RESULTADOS OBTENIDOS POR CRONOPOTENCIOMETRIA.

a.-ESTUDIO POR CRONOPOTENCIOMETRIA DEL PAR C EN SOLUCIONES DESOXIGENADAS.

Se realizó también un estudio por cronopotenciometría de sistema C, las curvas potencial-tiempo que se obtuvieron para este sistema, se caracterizan por presentar dos mesetas de reducción con tiempos de transición τ_1 y τ_2 .



La figura 7.5.2.1a muestra un cronopotenciograma correspondiente a la reacción de reducción de Fe(III) a $pH=1.15$, en este caso dos mesetas con tiempos de transición τ_1 y τ_2 .

Para estas etapas de reducción se analiza el comportamiento de los tiempos de transición τ_1 y τ_2^* , encontrándose para ambos casos que el proceso está controlado por la difusión, además que τ_1 y τ_2^* son consecutivas e independientes como lo muestra la figura 7.5.2.2a.

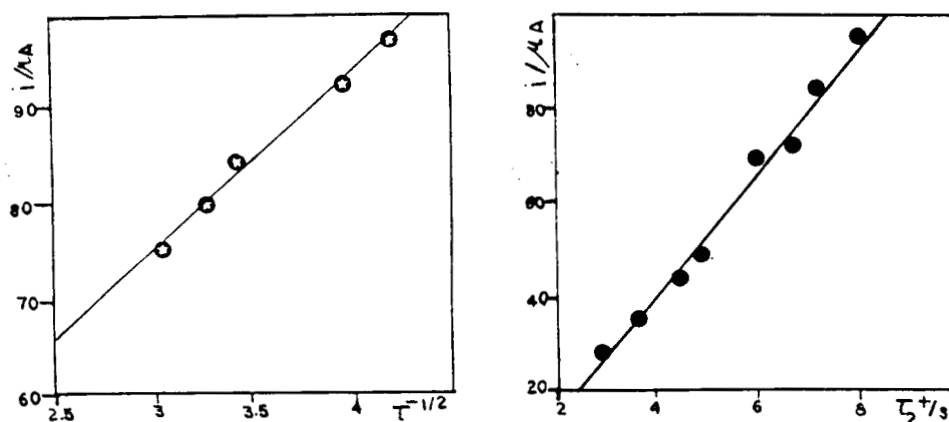
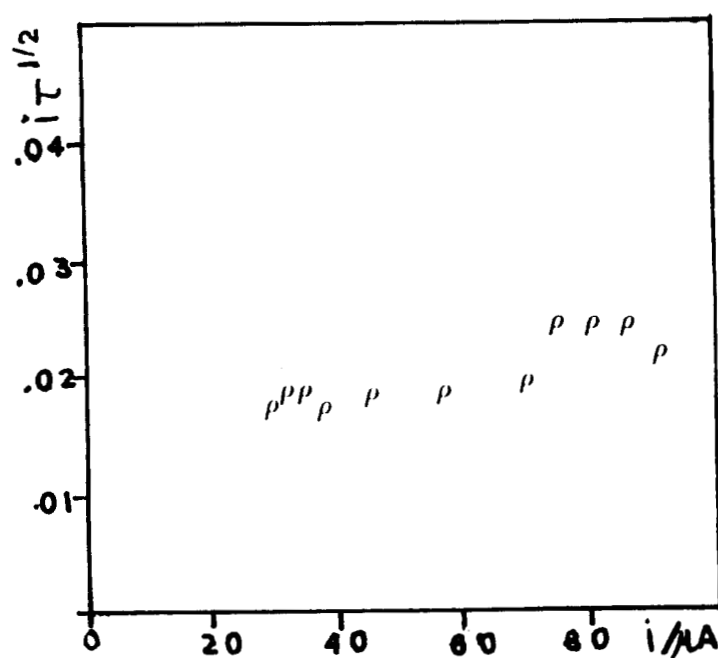


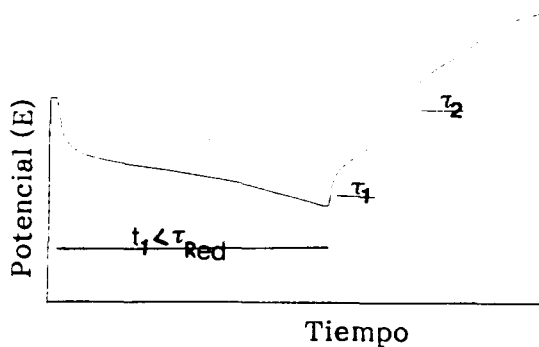
Figura 7.5.2.2a. variación de $i=f(t^{-1/2})$, considerando las dos mesetas de transición.

El potencial en el que se presenta la primera meseta corresponde a la reducción de Fe(III) observada por VC, sin embargo, la segunda meseta aunque independiente de la primera no se ha podido asignar la reacción electroquímica que ocurre.



En la figura 7.5.2.3a se reporta la relación de $i \tau_1^{1/2}=f(i)$.

El comportamiento gráfico nos indica que la función corriente cronopotenciométrica es independiente de la corriente de electrólisis impuesta, comprueba que no existen procesos de adsorción ni reacciones químicas acopladas anteriores a la transferencia de carga involucrada en la reducción de Fe(III).



La figura 7.5.2.4a muestra un cronopotenciograma típico de cuando se aplica la técnica de cronopotenciometría con inversión de corriente.

Con la finalidad de estudiar sólo el proceso que ocurre en la primera meseta, se seleccionan tiempos de pulso de corriente de reducción inferiores al tiempo de transición τ_1 ($t_1 < \tau_1$), al invertir el sentido de la corriente se observa la aparición de dos mesetas de oxidación, comportamiento típico de una reacción EC, las mesetas corresponden de acuerdo al potencial asociado a la oxidación de Fe(II) sin Phen y Fe(II) complejoado con Phen.

En la figura 7.5.2.5a muestra la variación de la relación τ_{ox}/t_1 decrece conforme t_1 aumenta, en donde τ_{ox} corresponde al tiempo de transición para la primera meseta de oxidación, este comportamiento corrobora que existe una reacción química acoplada posterior a la reacción electroquímica de reducción.

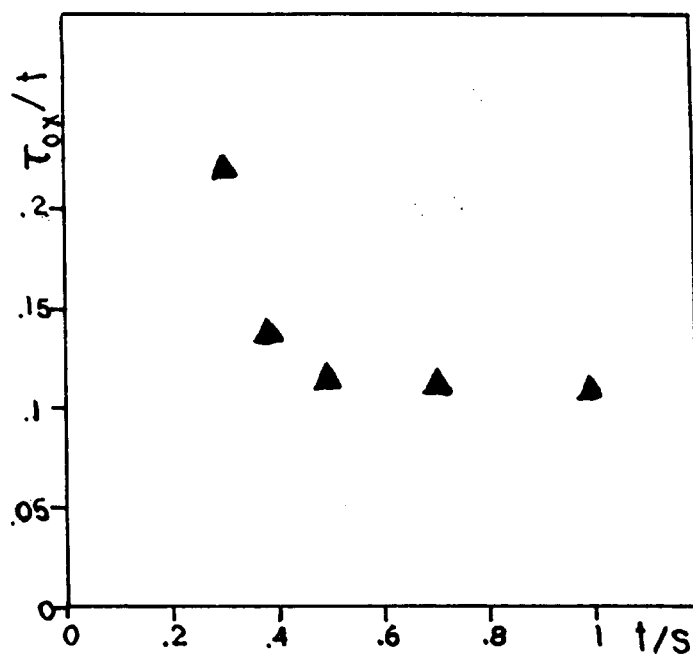


Figura 7.5.2.5a variación de τ_{ox}/t_1 en función del tiempo de pulso variable de reducción aplicado considerando que $t_1 < \tau_{red}$.

7.5.3.-RESULTADOS OBTENIDOS POR EDR.

a.-ESTUDIO POR EDR DEL PAR C EN SOLUCIONES DESOXIGENADAS.

Para caracterizar a este sistema se procedió de la misma manera que en los casos anteriores de los pares A y B.

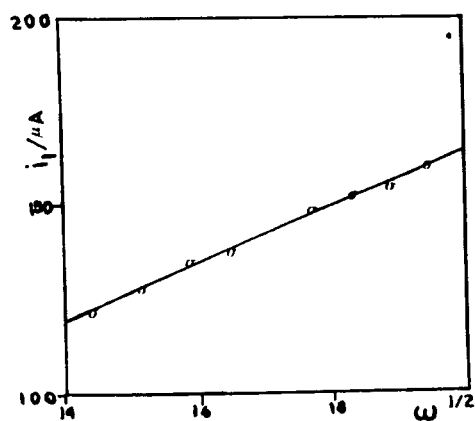
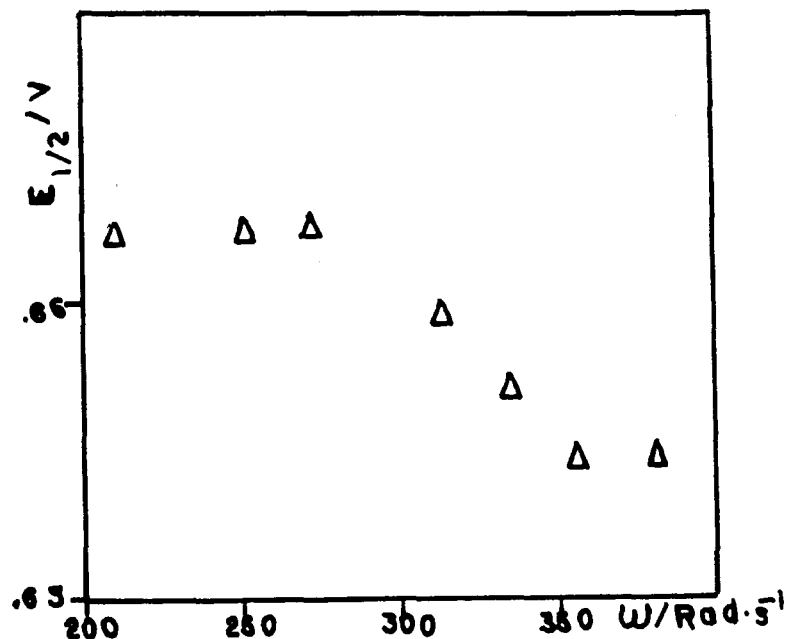


Figura 7.5.3.1a variación de $i_1=f(\omega^{1/2})$ que obtuvo para la reducción de Fe(III) a pH=1.15

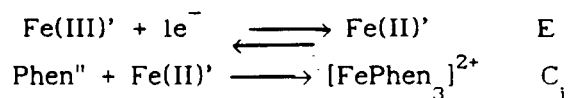
La relación de $i_1 = f(\omega^{1/2})$ (Figura 7.5.3.1a) para este caso cumple con la ley de Levich, esto indica que el proceso electroquímico está limitado por la difusión. El coeficiente de difusión D , se calculó a partir de la pendiente de la recta obtenida para la relación de Levich; el valor obtenido se reporta en la tabla 7.3.

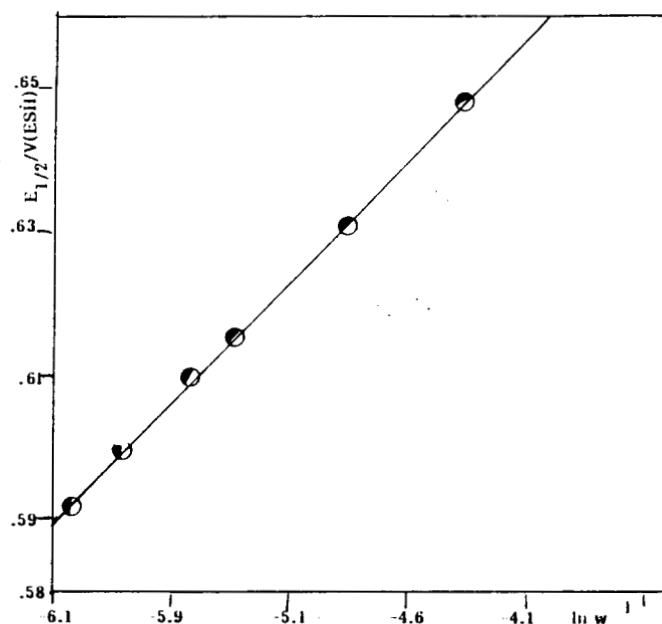


La figura 7.5.3.2a. muestra la variación de $E_{1/2} = f(\omega)$, para el sistema estudiado.

De la figura se deduce que el potencial de media onda a velocidades de rotación $\omega < 300 \text{ rad/s}$, adopta un valor constante. Pero a $\omega > 300 \text{ rad/s}$ el $E_{1/2}$ se desplaza hacia valores negativos de potencial, éste comportamiento corrobora el hecho de la presencia de una reacción química acoplada posterior a la reacción electroquímica (EC).

De acuerdo a los resultados de VC, CP, EDR, se muestra que la reacción de Fe(III) puede presentar un mecanismo tipo EC_1 representado por el siguiente esquema:





En la figura 7.5.3.3a, presentamos la relación de $E_{1/2}=f(\ln \omega^{-1})$, a partir de esta relación se puede calcular la constante de velocidad de la reacción química acoplada (K), al proceso electroquímico. El valor de esta constante es de $3.99 \times 10^{-1} s^{-1}$.

b.-ESTUDIO POR VC DEL PAR C EN SOLUCIONES SATURADAS DE O_2 .

Aquí se reportan los resultados que se obtuvieron para la reducción de Fe(III) en presencia de oxígeno, aplicando la técnica VC.

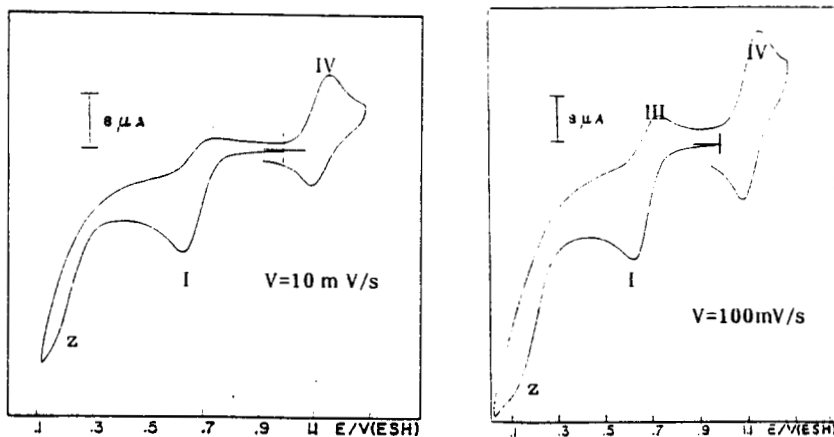
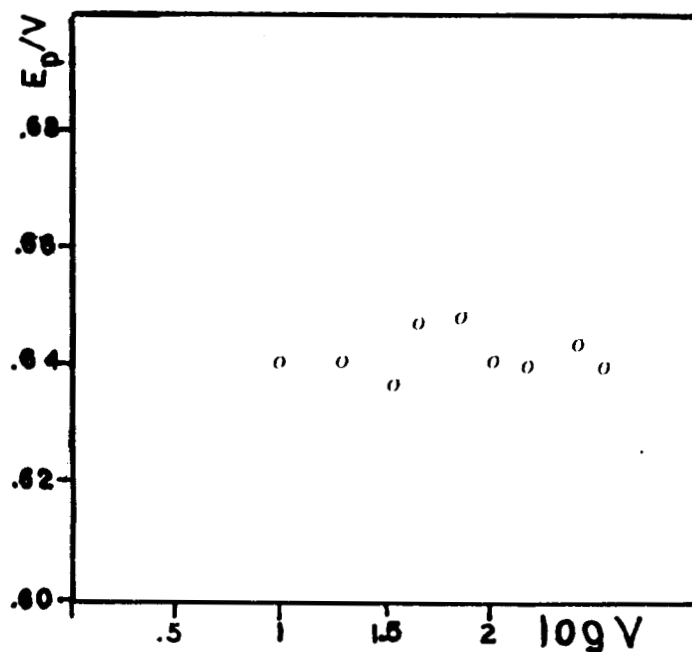
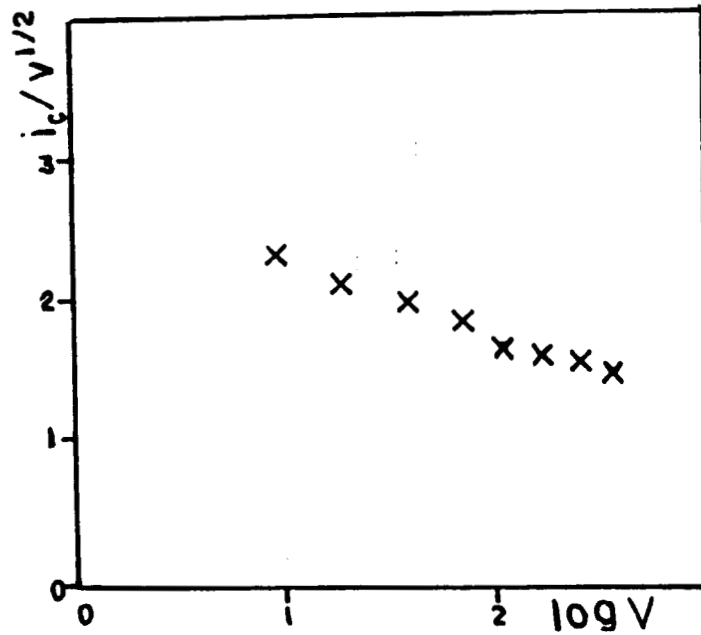


Figura 7.5.1.1b voltamperograma obtenido para la Fe(III) en presencia de Phen 0.1 y a pH=1.15, en soluciones saturadas de O_2 , sobre un electrodo de Au. La velocidad de barrido utilizada fue de 10 mV/s.

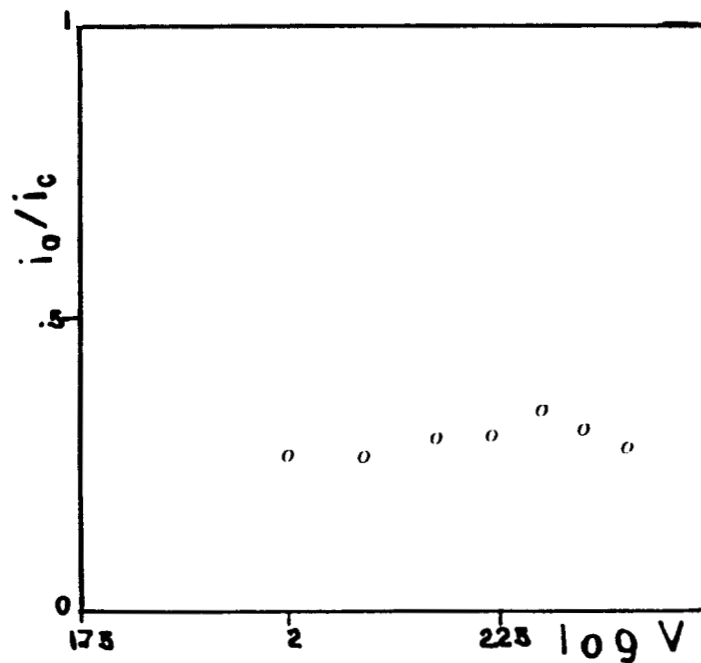
En este voltamperograma observamos que la reducción del sistema C en presencia de oxígeno presenta dos picos de reducción (I y z). El pico (z) se caracteriza por aparecer a potenciales muy negativos (aproximadamente 0.2V/ESH). En oxidación sólo se observa la presencia del pico (IV), desapareciendo el pico (III). Es importante hacer notar que el pico (z), a velocidades de barrido grandes tiende a formar un pico muy pronunciado que podría confundirse con el muro de electroactividad para el sistema en estas condiciones. Este comportamiento es muy similar al observado para el sistema B, en las mismas condiciones experimentales de estudio.



En la figura 7.5.1.2b, se presenta el comportamiento del E_p de reducción de (I) en función del logaritmo de velocidad de barrido de potencial. Se observa que el E_p para el pico (I) no varía con el log de la velocidad de barrido.



En la figura 7.5.1.3b, se reportan los resultados para la relación $i_p^I v^{-1/2} = f(\log v)$. Se encontró que la función corriente decrece ligeramente con el logaritmo de la velocidad de barrido.



En la figura 7.5.1.4b, se presenta el comportamiento del sistema para la relación $i_{IV}/i_I = f(\log v)$.

Esta relación se calculó en base a los voltamperogramas obtenidos sobre un electrodo de Au. El valor de la relación de corrientes es menor que la unidad, dando esta relación evidencia que la reacción electroquímica tiene una reacción acoplada irreversible ya que i_{IV}/i_I aumenta conforme $\log v$ aumenta.

La reducción del sistema C en presencia de oxígeno, con base a los resultados obtenidos, encontramos que esta limitada por la difusión. También, se obtuvieron evidencias que el proceso de transferencia de electrones presenta una reacción química acoplada, esta afirmación se basa en los resultados obtenidos a partir del comportamiento de la relación de i_{IV}/i_I . Con base a esta información proponemos que el sistema C al reducirse sigue un mecanismo de tipo EC; sin embargo las variaciones de E_p y la función corriente con el $\log v$ con respecto a las correspondientes en soluciones desoxigenadas podrían indicar que la reacción química acoplada que se observa en estas disoluciones se ve afectada por la presencia de oxígeno para lograr algo así como un estado estacionario, sin que se especifique si la reacción química acoplada se asigna al $Fe(II) + Phen$ o bien $Fe(II) + O_2$.

b.- ESTUDIO POR CRONOPOTENCIOMETRIA DEL SISTEMA C EN SOLUCIONES SATURADAS DE O_2 .

Los cronopotenciogramas obtenidos para éste sistema, son similares a los reportados para el proceso de reducción del sistema A en presencia de O_2 (figura 7.3.2.1b), se observan dos mesetas, cuyos tiempos de transición son τ_1 y τ_2 . El tratamiento de datos se realiza de manera similar que en los casos anteriores, es decir, solamente se explota la información correspondiente a la primera meseta.

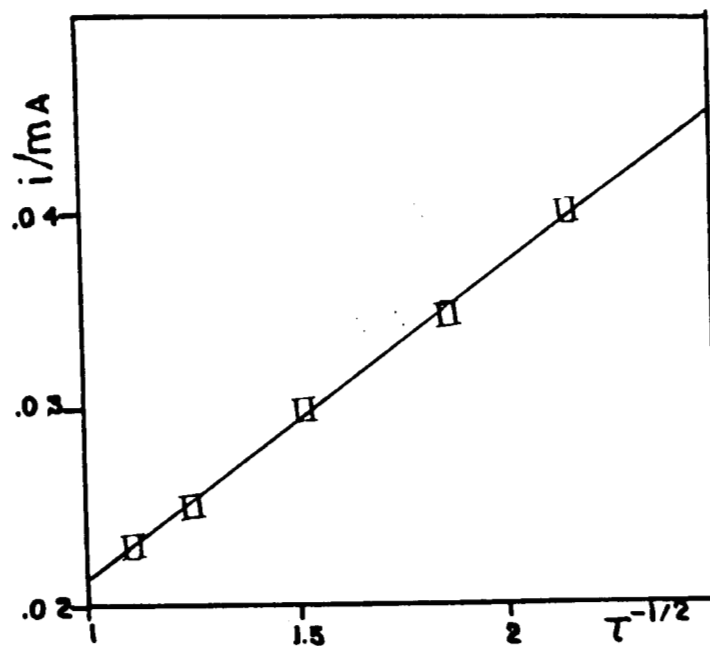
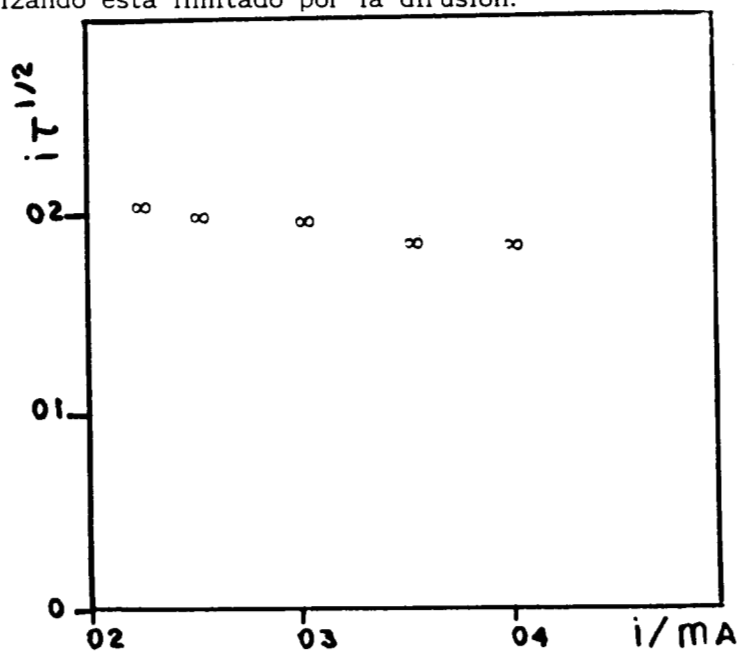


Figura 7.5.2.1b muestra la variación de $i=f(\tau_1^{-1/2})$, para la primera meseta de reducción del sistema C.

La figura 7.5.2.2b, muestra que $i=f(\tau_1^{-1/2})$ para primera meseta de transición cumple con la ley de Sand, es decir, que el proceso que estamos analizando está limitado por la difusión.



En la figura 7.5.2.3b, se presenta la relación de $i\tau^{1/2}=f(i)$. Esta función cronopotenciométrica es independiente de la corriente de electrólisis impuesta.

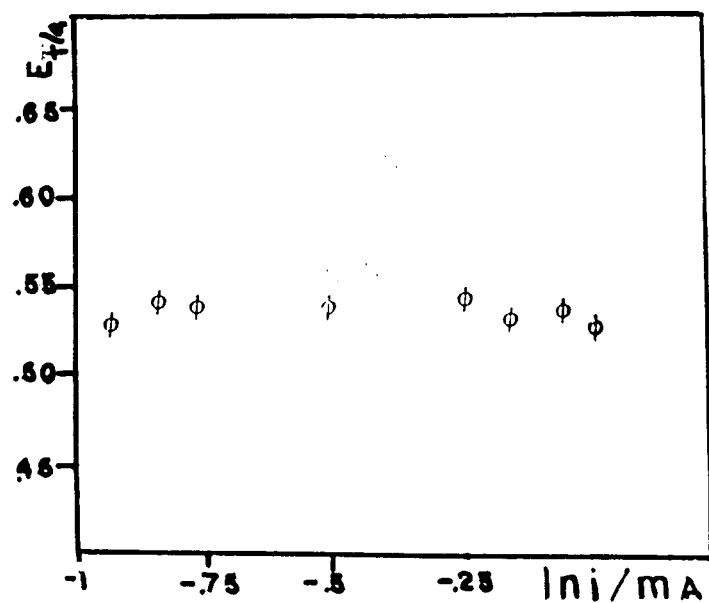
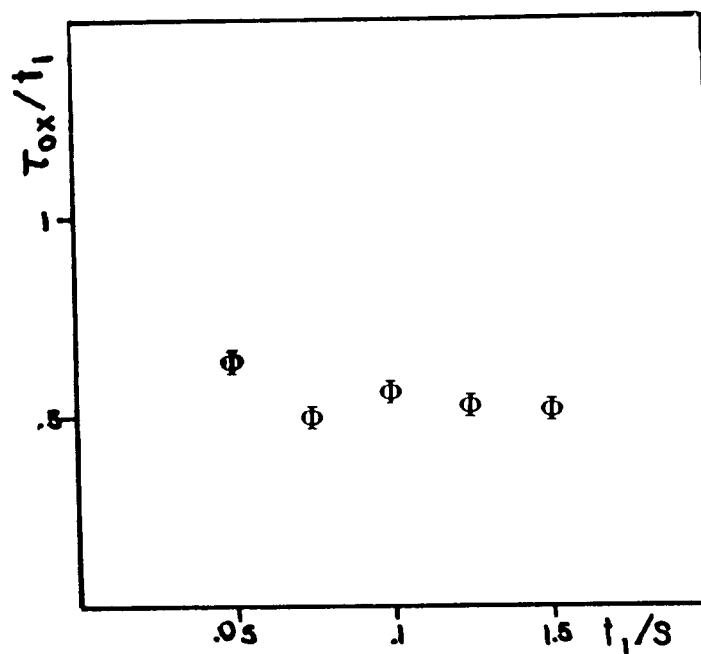


Figura 7.5.2.4b variación de $E_{\tau/4} = f(\ln i)$ correspondiente a la primera meseta de reducción.

De esta figura se observa que el valor para $E_{\tau/4}$ es independiente de la i de electrólisis impuesta.



En la figura 7.5.2.5b, se presentan los resultados obtenidos por cronopotenciometría con inversión de corriente ($\tau_{ox}/t_1 = f(t_1)$).

El comportamiento gráfico nos indica que τ_{ox}/t_1 decrece conforme aumenta el tiempo de pulso (t_1) es importante decir que $t_1 < \tau_1$. Esto es una evidencia de la presencia de que existe una reacción química acoplada al proceso electroquímico. En este caso los resultados obtenidos por la técnica de corriente inversa son sumamente interesantes ya que como se observa en la gráfica $\tau_{ox}/t_1 \gg 0.33$; este comportamiento es difícil de asignar, ya que el sistema esta respondiendo como si en la interfase se recuperara una cantidad de especie electroactiva superior a lo esperado en un proceso electroquímico sencillo, o bien este comportamiento indicaría que solo una parte de Fe(III) existe en la interfase es reducida en la primera meseta y que la otra parte de Fe(III) es reducida en la segunda meseta.

b.-ESTUDIO POR EDR DEL SISTEMA C EN SOLUCIONES SATURADAS DE O_2 .

De manera similar que para los sistemas A, B, y C se obtuvieron curvas i-E, utilizando un barrido de potencial lento (10mV/s) y a diferentes velocidades de rotación del electrodo (ω). A partir de estas curvas se midieron la corrientes límites de difusión y se trazó una gráfica para verificar si el sistema cumple con la ecuación de Levich.

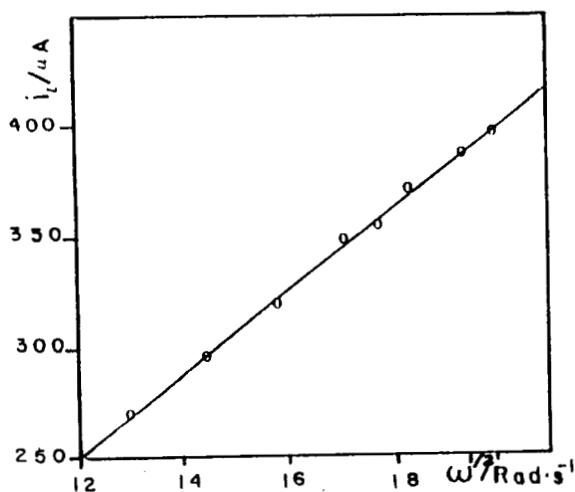


Figura 7.5.3.1b variación de $i_l = f(\omega^{1/2})$.

La función $i_l = f(\omega^{1/2})$, muestra un comportamiento lineal según la figura 7.5.3.1b), indicando que el proceso está controlado por difusión. La pendiente (m) de la recta calculada por la ecuación de Levich y el valor obtenido se reporta en la tabla 7.3. El valor de la pendiente para este caso se caracteriza por presentar un valor superior para la misma relación, pero para el sistema C en soluciones desoxigenadas. La relación entre dichas pendiente es $m^0 \sim 2m^N$.

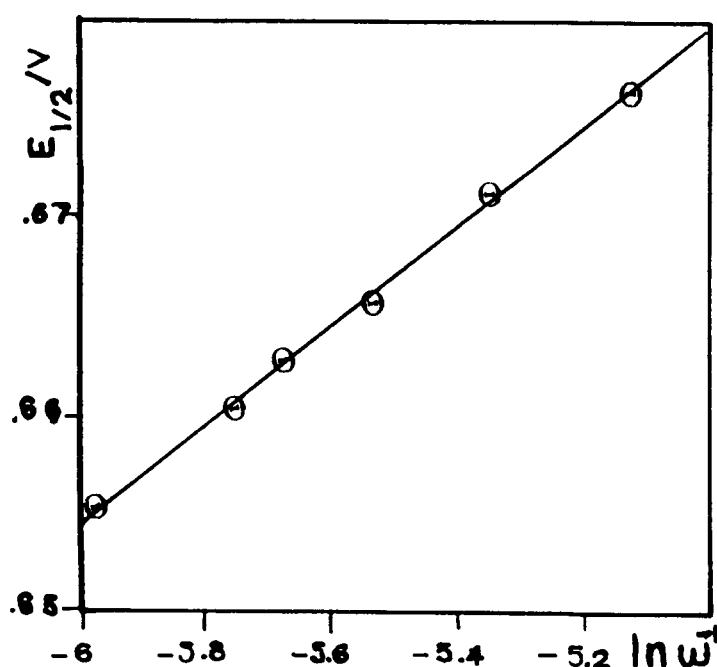


Figura 7.5.3.2b variación de $E_{1/2} = f(\ln \omega^{-1})$.

A partir de $E_{1/2} = f(\ln \omega^{-1})$ se obtuvo una relación lineal, de cuya pendiente se calculó la constante de la reacción química acoplada K (figura 7.5.3.2b). El valor de K encontrada es de $1.532s^{-1}$, este valor es aproximadamente 10 veces mayor que el valor reportado para la K de la reacción química acoplada en disoluciones desoxigenadas.

Este valor de la constante no podría ser asignada bien a la velocidad de la reacción $Fe(II) + Phen$ que se ve aumentada por la presencia de O_2 , o bien el valor obtenido corresponde efectivamente a la constante de velocidad de la reacción de $Fe(II)$ con O_2 .

7.6.-CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA DEL SISTEMA D POR DIFERENTES TECNICAS.

7.6.1.-RESULTADOS OBTENIDOS POR VC PARA EL PAR D

a.- ESTUDIO POR VC DEL PAR D EN SOLUCIONES DESOXIGENADAS.

VOLTAMPEROGRAMAS OBTENIDOS SOBRE UN ELECTRODO DE Au.

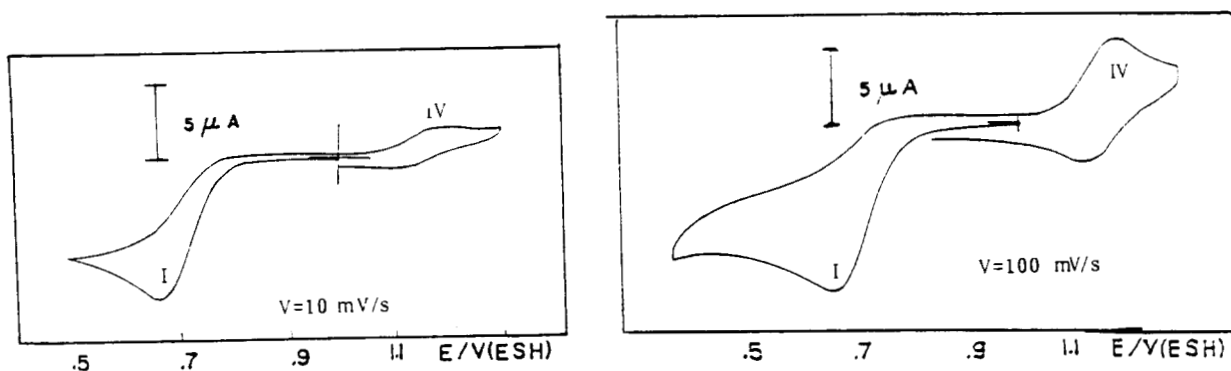
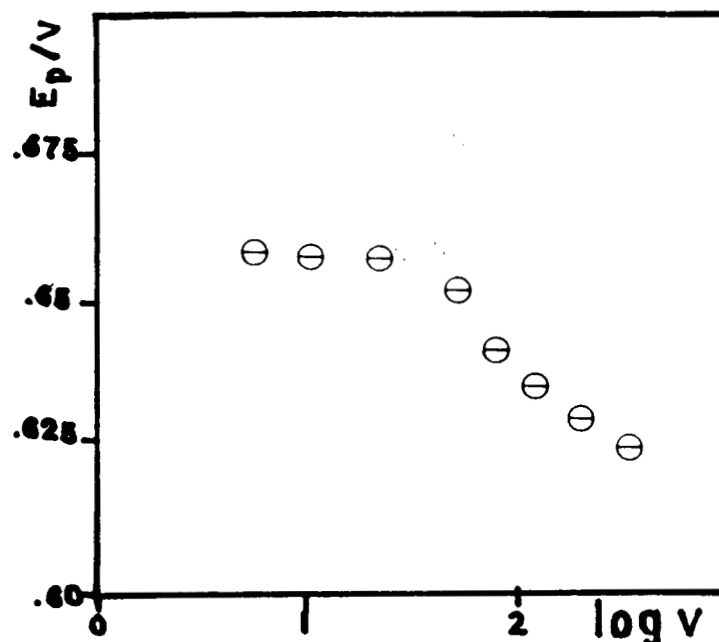


Figura 7.6.1.1a voltamperograma obtenido para la reducción de Fe(III) en presencia de Phen 0.1M a $\text{pH}=1.6$, utilizando como electrodo de trabajo Au, a una velocidad de barrido de potencial de 10 mV/s .

De la figura, se observa un solo pico de reducción (I) que aparece 0.665V/ESH algo ensanchado, que a velocidades de potencial altas desarrolla un pico posterior de reducción (II), el cual aparece a valores de potencial más catódicos (0.5V); así mismo al invertir el barrido de potencial observar el pico de oxidación (IV), que aparece a un potencial de 1.17 V/ESH .



En la figura 7.6.1.2a se reporta el comportamiento de $E_p = f(\log v)$ para el pico (I).

Se obtiene que para el intervalo de $1.5 < \log v < 2.5$. El valor de E_p se mantiene constante. Pero a velocidades de barrido inferiores de $\log v$ se observa que existe desplazamiento catódico del E_p del pico (I).

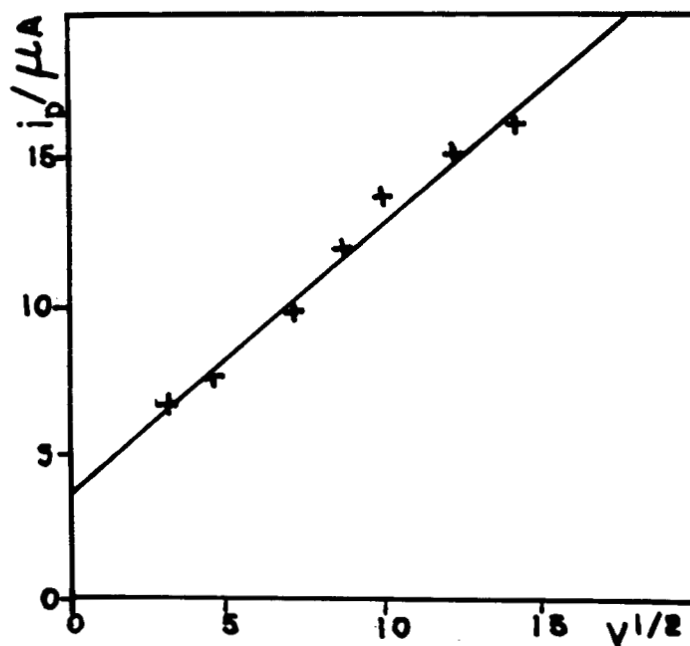


Figura 7.6.1.3a variación de $i = f(v^{1/2})$ para el pico (I).

Se obtiene que la función corriente adopta un valor constante, es decir, su valor no varía con el incremento del $\log v$. Esto nos indica que la reacción transcurre con una cinética de transferencia pura, o bien que los fenómenos acoplados presentan un estado estacionario.

Para tener mayor información del proceso se analizó la relación de corrientes entre el pico anódico (IV) y el pico catódico (I), los resultados obtenidos en función del logaritmo de la velocidad de barrido de potencial se muestran en la figura 7.6.1.4a.

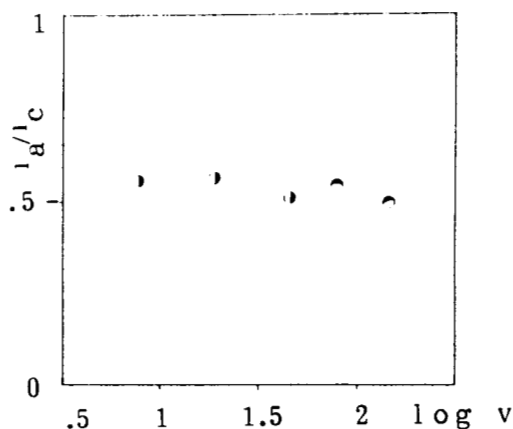


Figura 7.6.1.4a muestra la variación de $i_{IV}/i_I = f(\log v)$.

Se encontró que esta relación, presenta un valor constante, aunque menor que la unidad, esto corrobora que efectivamente existe una reacción química acoplada posterior. Sin embargo, el hecho que $i_{IV}/i_I = \text{constante}$, E_p para el proceso catódico (I) se desplace, es decir, E_p no es constante, y que la función corriente $iv^{-1/2} = \text{constante}$; significa que la velocidad de la reacción química es más rápida que la velocidad de barrido estudiada.

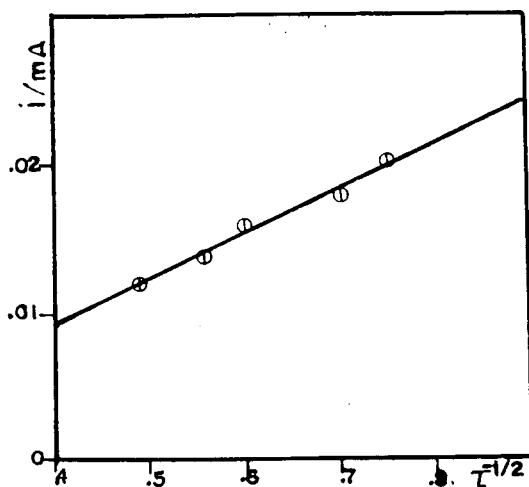
7.6.2.-RESULTADOS OBTENIDOS POR CRONOPOTENCIOMETRIA.

a.-ESTUDIO POR CP DEL SISTEMA D EN SOLUCIONES DESOXIGENADAS.

Se obtuvieron cronopotenciogramas a diferentes (i) de electrólisis impuesta. Para el sistema D, se reduce en una sola etapa.

El cronopotenciograma que se obtuvo para este sistema, se caracteriza por presentar una sola meseta de transición, como en el caso de los sistemas A,B (figura 7.3.2.1a). A partir de la curva potencial-tiempo se midieron los tiempos de transición (τ) y el

potencial de un cuarto de onda ($E_{\tau/4}$). Una vez más es importante hacer notar en el caso de soluciones desoxigenadas, sólo se observa una meseta de transición a pesar de que en VC aparecen dos picos de reducción a velocidades de barrido grandes; indicando con esto que la explicación descrita en el sistema C sigue siendo válida.



En la figura 7.6.2.1a se presenta los resultados obtenidos para la relación de Sand y encontramos que el proceso esta controlado por la difusión.

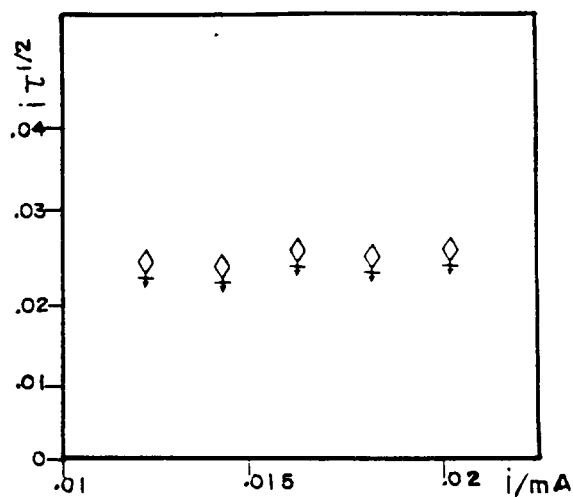


Figura 7.6.2.2a muestra la variación de $i\tau^{1/2}=f(i)$.

Para esta relación encontramos que la función corriente es independiente de la i de electrólisis impuesta.

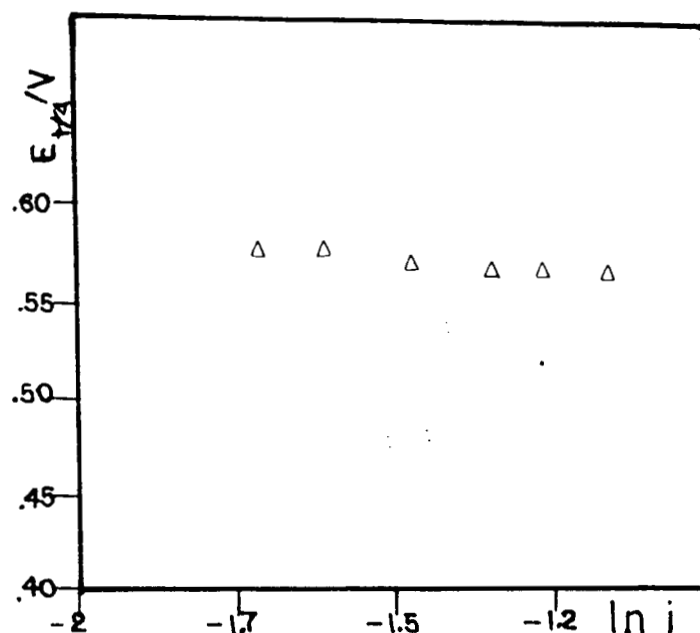


Figura 7.6.2.3a, muestra la relación $E_{\tau/4} = f(\ln i)$.

Esta relación permite caracterizar el comportamiento del sistema. Para este caso se obtuvo que $E_{\tau/4}$ no se desplaza con la corriente de electrólisis impuesta, cuando las corrientes de electrólisis impuestas son pequeña, sin embargo, para (i) grandes el potencial se desplaza hacia valores más catódicos.

Para tener mayores argumentos a cerca de la naturaleza de la reacción acoplada se utilizó la técnica de cronopotenciometría con inversión de corriente (Figura 7.6.2.4a). En el diagrama se puede observar que el valor de la relación (τ_{ox}/t_1) es aproximadamente constante y su valor es muy próximo a 0.33. El valor obtenido para esta relación nos indica que probablemente, lo que se está midiendo en este caso con la relación τ_{ox}/t_1 es τ_{ox} del complejo $[\text{FePhen}_3]^{2+}$ por lo que se obtiene 0.33, indicando con esto que la reacción de formación del $[\text{FePhen}_3]^{2+}$ es muy rápida.

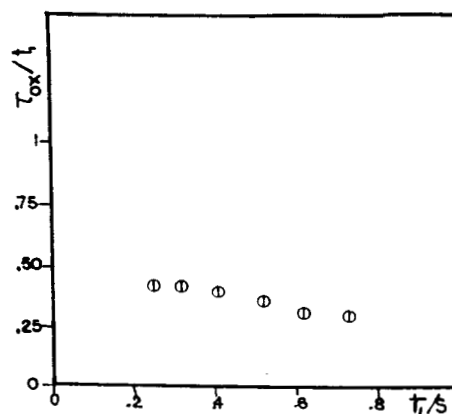
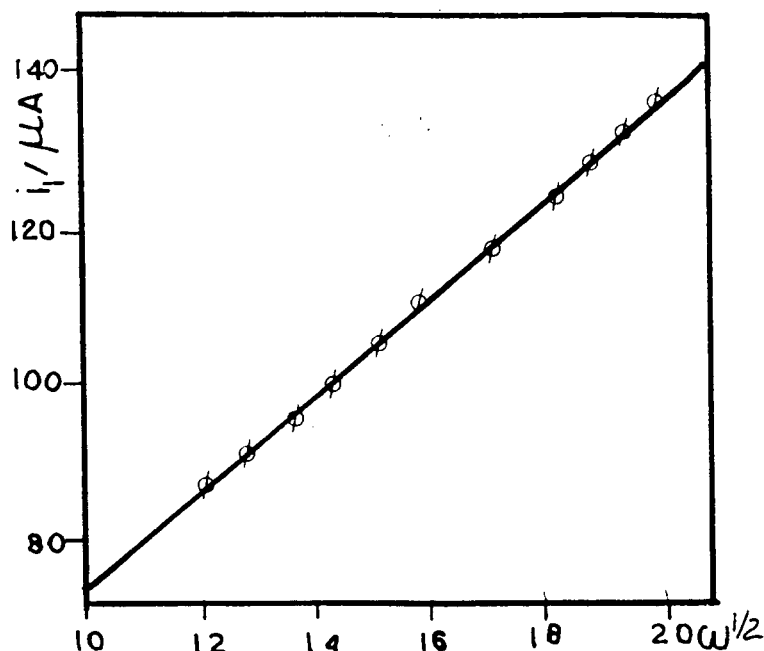


Figura 7.6.2.4a variación de $\tau_{ox}/t_1 = f(t_1)$.

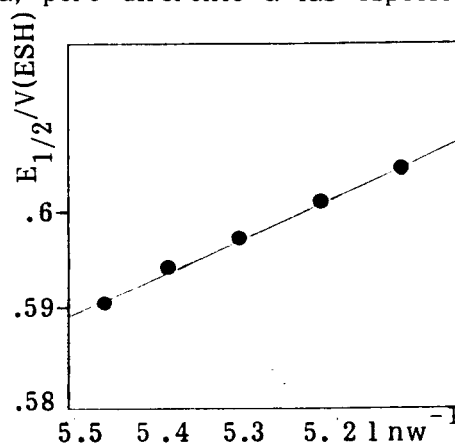
7.6.3.-RESULTADOS OBTENIDOS POR EDR.

a.-ESTUDIO POR EDR DEL SISTEMA D EN SOLUCIONES DESOXIGENADAS.



La figura 7.6.3.1a presenta la relación de Levich, que permite establecer la dependencia entre $i_l = f(\omega^{1/2})$.

A partir de la recta que se obtiene de esta relación se calcula la pendiente, y de ella se determinó el valor de D. El valor del coeficiente de difusión se reporta en la tabla 7.3. El coeficiente de difusión que se obtuvo en este caso presenta un valor muy similar al obtenido para el sistema C. Esto nos indica que la especie electroactiva que está participando en la reacción electroquímica podría ser la misma, pero diferente a las especies involucradas el A y B.



La figura 7.6.3.2a muestra la variación entre $E_{1/2} = f(\ln \omega^{-1})$.

A partir de esta relación nos permite conocer la constante de velocidad de la reacción química acoplada (K), cuyo valor es de $6.49 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$. Los valores encontrados para K a pH de 1.15 y 1.6 presentan el mismo orden de magnitud.

El conjunto de resultados de CV, CP y EDR indican que existe una reacción de tipo EC, sin embargo, las funciones correspondientes indicarían que a los tiempos de ventana analizados, la reacción acoplada no hace variar las funciones directas, pero las funciones inversas $i_{\text{ox}}/i_{\text{red}}$ y τ_{ox}/t_1 , indican que efectivamente existe una reacción química acoplada; pero su velocidad es tan rápida que lo que se determina es el estado final, $\text{Ox} + n\text{e}^- \longrightarrow \text{Red} \longrightarrow \text{A}$ ($\text{Ox} \longrightarrow \text{A}$), sólo v o ω pequeñas se pone de manifiesto la alteración en los valores esperados.

ESTUDIO DEL SISTEMA D EN SOLUCIONES SATURADAS DE O_2 .

b. ESTUDIO POR VC DEL PAR D EN SOLUCIONES SATURADAS DE O_2

VOLTAMPEROGRAMAS TRAZADOS SOBRE UN ELECTRODO DE Au .

En la figura 7.6.1.1b. se muestra un voltamperograma obtenido sobre un electrodo de Au, para la reducción de Fe(III) en presencia de O_2 , a pH=1.6, pPhen=1 y $\text{pSO}_4'=0$.

Esta curva se caracteriza por que presenta dos picos de reducción (I) que aparece 0.64V/ESH y otro más catódico (z) que aparece 0.17V/ESH. En este trabajo se caracterizó el pico (I), ya que el pico (z), no se asigna por carecer de mayor información.

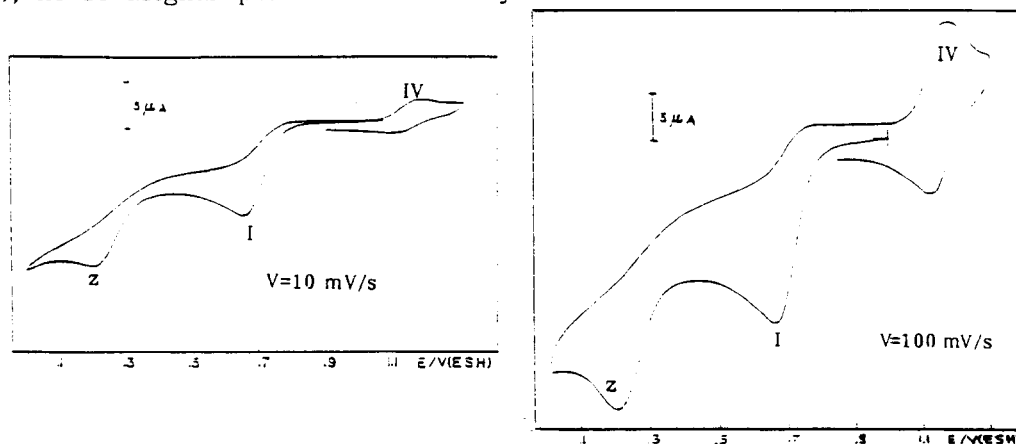
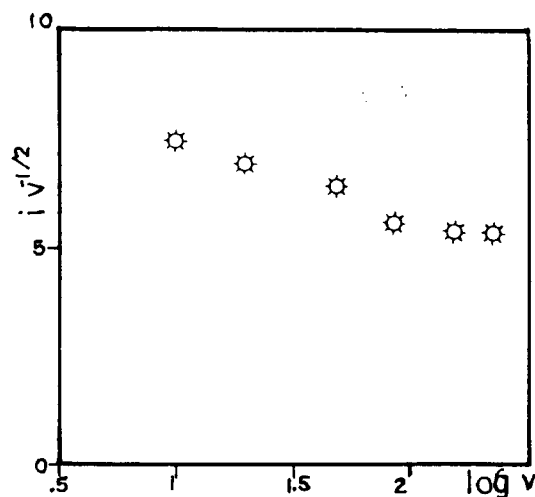
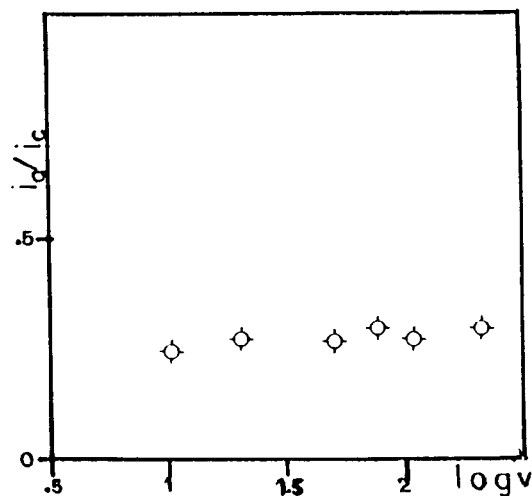


Figura 7.6.1.1b voltamperograma obtenido para la reducción de Fe(III) en presencia de O_2 , a pH=1.6 pPhen=1 y $\text{pSO}_4'=0$.

Se observa un desplazamiento del E_p del pico (I) hacia valores más negativos de potencial conforme v aumenta.



En la figura 7.6.1.2b, se presenta la relación entre $i_p v^{-1/2} = f(\log v)$, se encontró que la función corriente del pico (I) se desvía con el aumento del $\log v$. Dando evidencia de que el proceso electroquímico presenta una reacción química acoplada.



En la figura 7.6.1.3b se muestra el comportamiento de $i_{IV}/i_I = f(\log v)$.

Se encontró que el sistema para $\log v > 1.7$, adopta un valor aproximadamente constante pero inferior a la unidad, este comportamiento se presentó también para el caso del sistema C en las mismas condiciones.

b.- ESTUDIO CP DEL SISTEMA D EN SOLUCIONES SATURADAS DE O_2 .

Para el sistema D se obtuvieron cronopotenciogramas de reducción presencia de oxígeno, se encontrándose dos mesetas cuyos tiempos de transición son τ_1 y τ_2 . Se analizó, el comportamiento de estos para verificar si se cumple la Ley de Sand, para la primera etapa, y para la segunda se ajustó mediante la expresión desarrollada de Delahay para reacciones sucesivas. Las figuras 7.6.2.1b y 7.6.2.2b muestran las relaciones lineales obtenidas para ambos casos dando evidencias de que el proceso esta controlado por difusión, además que los procesos son sucesivos e independientes.

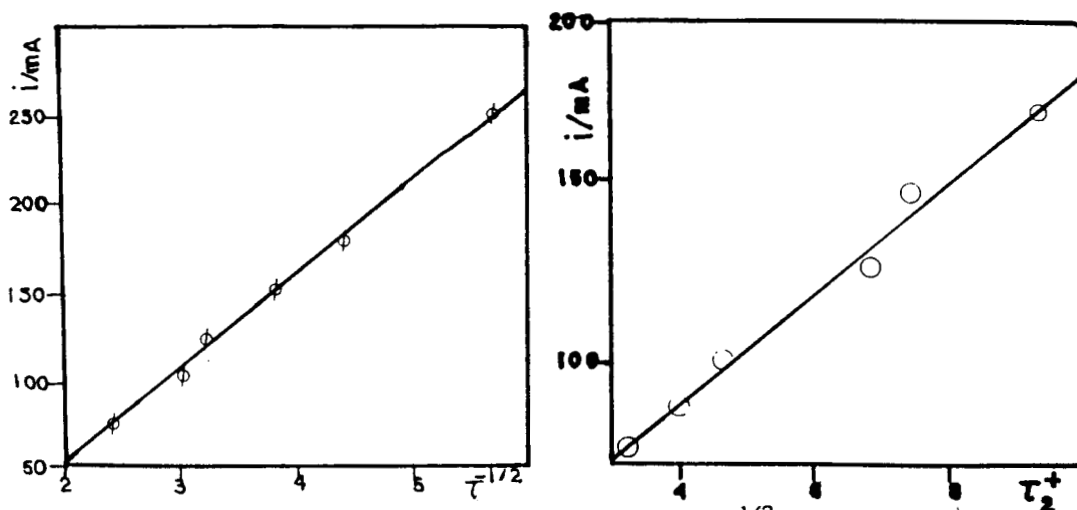


Figura 7.6.2.1b y 7.6.2.2b variación de $i=f(\tau^{-1/2})$ para la primera y segunda meseta de transición.

También se establece la relación entre $i\tau_1^{1/2}=f(i)$, se obtiene una relación creciente con el aumento de i . Esta relación se muestra en la figura 7.6.2.3b. Esta variación es típica de procesos que involucran especies electroactivas adsorbidas o bien probablemente se un indicio de la presencia de una reacción EC' reacción química catalítica posterior al transferencia de carga.

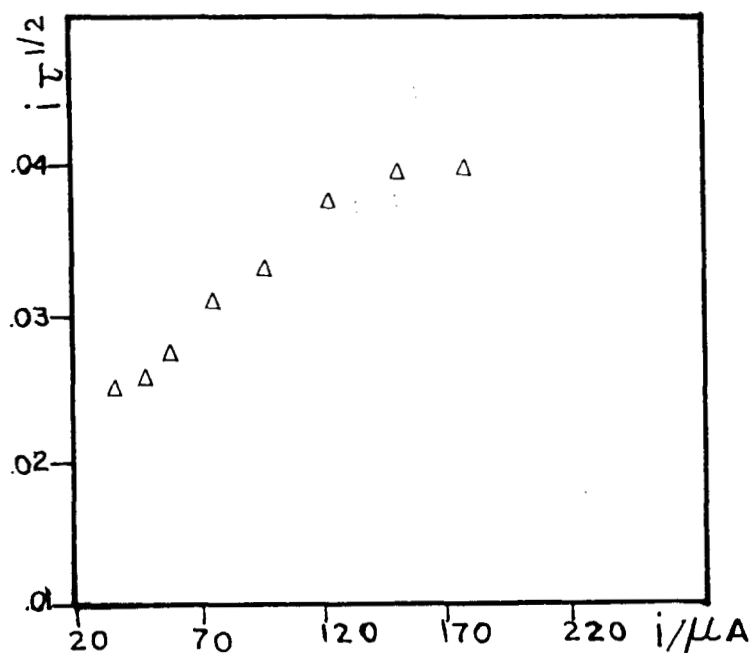
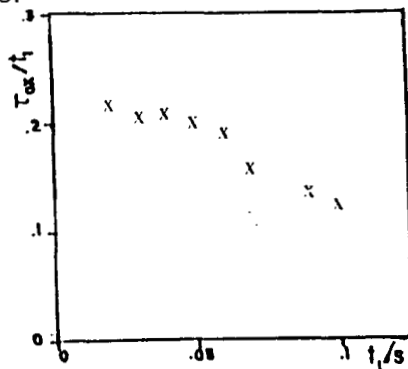


figura 7.6.2.3b variación de la función cronopotenciométrica con respecto a la corriente de electrólisis impuesta.

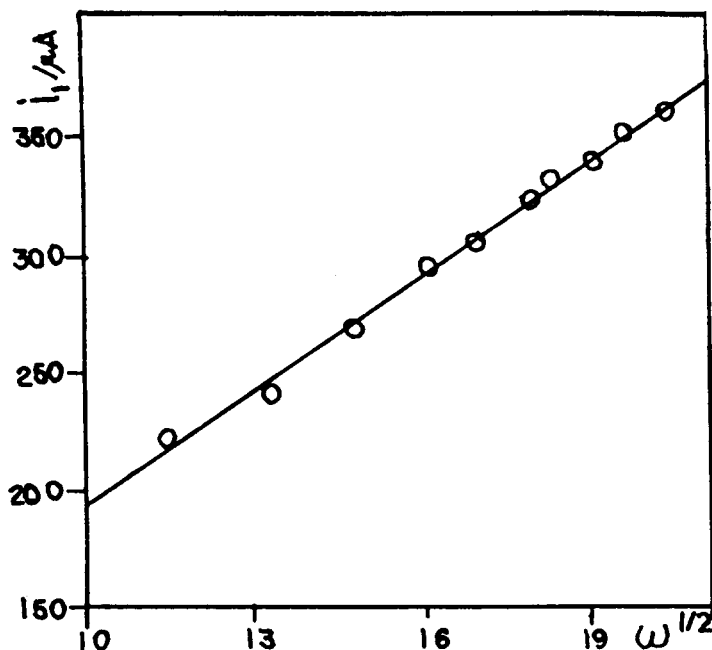
La relación entre el potencial de un cuarto de onda y el logaritmo i , no se tiene una variación clara.

Para tener mayor información del sistema se utilizó también la técnica de cronopotenciometría inversa. Los resultados que se obtuvieron se presentan en la figura 7.6.2.4b. De esta gráfica podemos decir que la relación de tiempos (τ_{ox}/t_1) cuyo valor es <0.33 , además la función, decrece con el aumento del tiempo de pulso (t_1), verificando con esto que el O_2 está reaccionando con el $Fe(II)$ formado en la interfase. Este resultado constata con el obtenido en el sistema C en donde $\tau_{ox}/t_1 > 0.33$.



b.-ESTUDIO POR EDR PARA EL SISTEMA D EN SOLUCIONES SATURADAS DE O_2

Los resultados que se obtuvieron para este sistema, se reportan en seguida de una manera gráfica:



La figura 7.6.3.1b se muestra la relación entre $i_l = f(\omega^{1/2})$.

De la figura se muestra que se obtiene una relación lineal, que caracteriza a un sistema controlado por la difusión. La pendiente de esta recta se reporta en la tabla 7.3. Esta pendiente se caracteriza por ser mayor que la pendiente obtenida para la misma relación, del sistema D pero en soluciones desoxigenadas. La relación entre estas pendientes es $m^0 \sim 3m^N$. Esto se puede atribuir a que en el sistema existe una mayor cantidad de Fe(III) cerca de la interfase aportada por la reacción entre el Fe(II) y el O_2 presente en la solución, la relación entre las pendientes es superior a la relación encontrada en el sistema C, indicando cualitativamente que la reacción catalítica tiene una mayor velocidad a este pH.

Tabla 7.3.-Coeficientes de Difusión ($D/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$) y pendientes de Levich ($m=0.62nFD^{2/3}C^*\nu^{-1/6}\text{Rads}^{-1}$) determinados por EDR para especies de Fe(III) en H_2SO_4 bajo condiciones de amortiguamiento en sulfatos (1M) y 1,10 fenantrolina (0.1M) a pH variable.

pH	$D \times 10^7$	m^N	m^O
<0	1.5	3×10^{-2}	1.9×10^{-1}
0	13.45	1.3×10^{-1}	1.7×10^{-1}
1.15	9.3	7.6×10^{-2}	1.86×10^{-1}
1.6	7.4	6.45×10^{-2}	1.64×10^{-1}

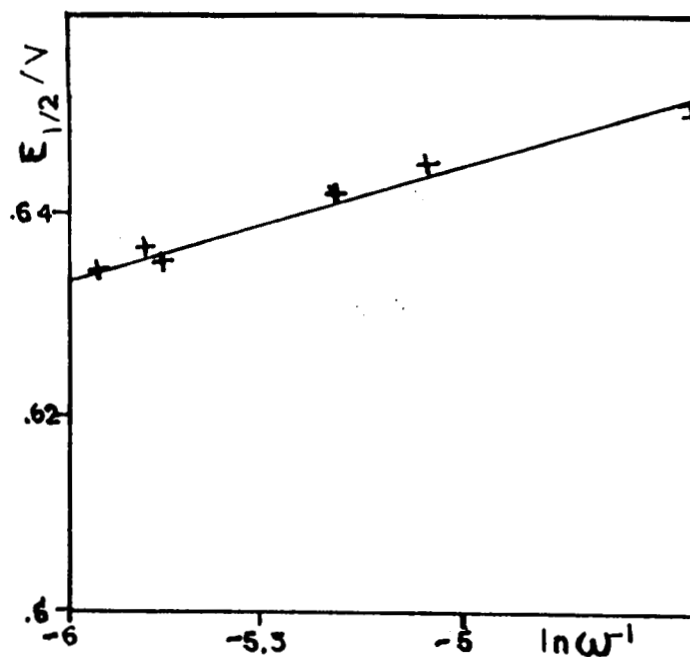


Figura 7.6.3.2b se muestra la variación de $E_{1/2}=f(\ln \omega^{-1})$, a partir de la pendiente de la recta se obtiene el valor de la constante de velocidad de la reacción química acoplada (K). El valor de K que se obtuvo 0.674 s^{-1} .

Los resultados obtenidos muestran que a pesar de la presencia de oxígeno, la reacción limitante del proceso catalítico $\text{Fe(II)} + \text{O}_2$ sigue siendo la reacción química acoplada a la reducción Fe(III) , como lo manifiesta la similitud en los valores de K (constante de velocidad de la reacción química acoplada) en presencia de O_2 y con N_2 .

Tabla 7.4.- Valores para el coeficiente de transferencia de carga (αn_α) y la constante de velocidad de transferencia de electrones (k^0/cms^{-1}). Determinados en soluciones desoxigenadas.

pH	αn_α	k^0
<0	0.57	3.09×10^{-2}
0	1.0	2.8×10^{-3}

Tabla 7.6.- Constantes de velocidad de la reacción química acoplada (K/s^{-1}) a la reacción electroquímica de reducción de Fe(III) a pH variable con amortiguamiento en $\text{pSO}_4=0$ y $\text{pPhen}=1$. Las constantes de velocidad fueron evaluadas en soluciones desoxigenadas y en presencia de oxígeno.

pH	K^N	K^0
<0	-	12.12
0	-	0.199
1.15	0.4	1.532
1.6	0.65	0.67

CAPITULO VIII

DISCUSION Y CONCLUSIONES GENERALES

Se muestra experimentalmente que a $\text{pH} < 0$ y 0 en soluciones desoxigenadas, según lo predicho por el diagrama de Pourbaix, los compuestos de Fe-Phen no son estables, por lo que el proceso de oxidación-reducción corresponde a la reducción de $\text{Fe(III)SO}_4' / \text{Fe(II)SO}_4'$. La zona de potencial donde aparecen los procesos de reducción y oxidación corresponden a los potenciales formales E^0 , predichos termodinámicamente a partir del diagrama de Pourbaix.

El proceso de reducción del sistema Fe'(III) a estos pH_s se presenta como un proceso semirápido, el cual varía con el pH ya que las constantes de transferencia de electrones (k^0) son 3.09×10^{-2} y $2.8 \times 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$ respectivamente.

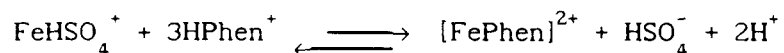
Por otra parte en estos sistemas se observa sorprendentemente un proceso de reducción a potenciales del orden de 0.35 V y 0.32 V respectivamente; a pesar de haber mostrado que corresponde a la reducción de una especie diferente al Fe'(III) , la cual está a una concentración mucho mayor que éste en la solución; los experimentos realizados no permiten establecer el tipo de reacción electroquímica involucrado en este proceso de reducción.

A pH_s de 1.15 y 1.6 se verifica una vez más lo predicho por el diagrama de Pourbaix en el sentido del predominio del complejo $[\text{FePhen}_3]^{+2}$, para las especies de Fe(II) . Por otra parte de acuerdo al diagrama de Pourbaix (figura 36) debería esperarse un proceso de reducción para el par $[\text{FePhen}_3]^{+2} / \text{Fe(SO}_4)^-$ a un potencial de 0.796 V/ESH y 0.902 V/ESH , respectivamente, sin embargo, el proceso de reducción de Fe'(III) aparece al potencial correspondiente al proceso de $\text{Fe(II)SO}_4' / \text{Fe(III)SO}_4'$ (figura 27), y el proceso de oxidación asociado aparece al potencial correspondiente al proceso redox $[\text{FePhen}_3]^{2+} / [\text{FePhen}_3]^{3+}$. Estos resultados indican que los potenciales reportados como potenciales de equilibrio para los sistemas

involucrados a pH 1.15 y 1.6 prácticamente no son tales, sino son potenciales mixtos.

Desde el punto de vista clásico lo que quedaría decir en este caso, es que el $\text{Fe(II)-Fe(III)-Phen-H}_2\text{SO}_4$ es un sistema que presenta una transferencia de electrones lenta, en donde, la reducción se lleva a cabo en un valor de potencial y la oxidación en otro muy diferente.

El hecho que a estos pH_s la reducción de Fe(III) en la interfase forme $\text{Fe(II)SO}_4'$, provoca la existencia de una reacción química acoplada posterior a la reducción de Fe(III) , que de acuerdo al capítulo V corresponde



La velocidad de ésta reacción química acoplada es rápida prácticamente irreversible y aumenta con el pH, esto se justifica ya que la fracción molar de $[\text{FePhen}]^{2+}$ es mayor conforme el pH aumenta.

Los resultados obtenidos en soluciones en presencia de O_2 , muestran en todos los casos, que el O_2 gaseoso es reducido catalíticamente por el Fe'(II) , electrogenerado en la interfase metal-disolución, sin embargo, este proceso ocurre, en el potencial correspondiente a la reducción de $\text{Fe(III)SO}_4' / \text{Fe(II)SO}_4'$ (0.79, 0.77, 0.67 y 0.62V/ESH), por lo arriba discutido para los sistemas desoxigenados.

Desafortunadamente el conjunto de resultados obtenidos no permiten establecer, cual es la especie formada de O_2 en la reducción catalítica de éste. Probablemente el análisis sistematico del proceso redox que aparece a potenciales muy catódicos (z) en el estudio electroquímico de la reducción de Fe(III) en presencia de O_2 permitan establecer las características de las especies formadas.

A pesar de no haber determinado la naturaleza de la reacción de O_2 con el Fe'(II) (reacción catalítica), fue posible calcular el valor de la constante de velocidad de la reacción química acoplada a diferentes pH (tabla 7.6). Los valores de K muestran que la reacción química catalítica de O_2 con Fe(II) es un proceso limitado por la

reacción química de Fe(II) con Phen", ya que a pH muy ácido, en donde esta reacción no está favorecida, los valores de K son superiores, mientras que a pH=1.6, la K es igual a la obtenida para la reacción química de Fe(II) con Phen".

Contrariamente a lo esperado a partir de los valores de la constante de velocidad de la reacción de Fe(II) con O_2 , las pendiente de Levich para la reducción de Fe(III) en presencia de O_2 (tabla 7.3), muestran que el Fe(III) generado por la reacción catalítica aumenta conforme el pH aumenta, provocando un desplazamiento anódico del proceso de electroreducción e indicando que no sólo el Fe'(II) reacciona con el O_2 sino que también el $[FePhen_3]^{2+}$, estos resultados son de gran interés desde el punto de vista electrocatalítico, ya que a pH 1.15 y 1.6 aumenta la velocidad real de reducción de oxígeno y esta se lleva a cabo a potenciales más anódicos que los correspondientes a las soluciones que no contienen Phen, o bien donde el $[FePhen_3]^{2+}$ no es estable.

La metodología de construcción de diagrama tipo Pourbaix, en los que se considera, además de las especies provenientes de la hidrólisis, las posibles especies químicas formadas con los aniones provenientes del electrolito soporte y de especies químicas complejantes, queda descrita en esta tesis.

Los diagramas obtenidos por esta metodología predicen de una manera bastante aproximada los fenómenos observados durante el desarrollo experimental.

Por otra parte es necesario mencionar que debido a la irreversibilidad del sistema $Fe'-Phen-H_2SO_4$ a $pH > 0.806$ V/ESH, no fue posible catalizar la reducción de O_2 con Fe(III) a potenciales cercanos a 1V, como lo predice el diagrama termodinámico construido en esta tesis; sin embargo, los resultados aquí descritos permiten proponer a estos sistemas como una alternativa para la catálisis electroquímica de O_2 con características energéticas superiores a los ya descritos anteriormente en la literatura donde se considera al sistema $Fe(III)-Fe(II)-H_2SO_4$.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- A.T. Grubb, Nature, 198, 883 (1963).
- 2.- B.E. Conway, Theory and Principles of Electrode Processes, Ronald Press Co., New York (1965).
- 3.- A.J. Arvia, M.C. Giordano, Electrocatálisis. Aspectos Básicos y sus Aplicaciones para la Educación, Ciencias y Cultura, impreso en Argentina (1982).
- 4.- A.M. Kuznetsov, Elektrokhimiya, 9, 218 (1963).
- 5.- G.A. Somorjai, Surface Sci., 89, 496, (1979).
- 6.- A. Clark, The Chemisorptive Bond. Basic Concepts, Academic Press, New York (1974).
- 7.- L.H. Bennett, ed. Electronic Density of State, National Bureau of Standards, Special Publication 323, Washington, D.C. (1971).
- 8.- A.Damjanovic and J. O'M. Bockris, Electrochimica Acta, 11, 1376 (1976).
- 9.- K. Vetter, Electrochemical Kinetics, Springer Verlag, Berlin (1954).
- 10.- J. O'M. Bockris and A.K.N. Reddy, Modern Electrochemistry, Mac Donald, Londres (1970).
- 11.- R. Parson, Modern Aspects of Electrochemistry (editores J. O'M. Bockris and B.E. Conway), 1, Butterworths, Londres (1954).
- 12.- A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, Jhon Wiley & Sons (1980).
- 13.- E. Cremer, Advances in Catalysis VII, 75, Academic Press, New York (1955).
- 14.- A.J. Appleby, Cat. Rev., 4, 221 (1970).
- 15.- J. O'M. Bockris, H. Wroblawa, J. Electroanal. Chem., 7, 428 (1964).
- 16.- G.C. Bond, Surface Sci., 18, 11 (1969).
- 17.- D. Pletcher, J. of Applied Electrochemistry, 14, 403, (1984).
- 18.- S. Trassatti, J. Electroanal. Chem., 34, 163 (1984).
- 19.- B.E. Conway and J.O'M. Bockris, J. Chem. Phys., 26, 532 (1956).

- 20.- A.J. Appleby, Surface Sci., 27, 1498 (1972).
- 21.- J. Horiutti y M. Polanyi, Acta Physicochem. URSS, 2, 505 (1935).
- 22.- J. O'M. Bockris, S. Srinivassan, D.B. Matthews, Disc. Faraday Soc., 39, 239 (1965).
- 23.- J. O'M. Bockris, S. Srinivassan, D.B. Matthews, J. Chem. Phys., 43, 670 (1965).
- 24.- R.R. Dogonadze, A.M. Kuznetsov y M.A. Vorotynev, J. Electroanal. Chem. 25, 17 (1970).
- 25.- E. Yeager, Electrochimica Acta, 9, 1527 (1984).
- 25'.- M. O. Davis, M. Clark, E. Yeager A. Hovorka, J. Electrochem. Soc., 106, 56 (1959).
- 26.- Proceeding of Symposium of Electrode Materials and Proceeding for Energy Conversion and Storage. 15th Meeting, Philadelphia, Pennsylvania May. 9-15, pág. 547,607,645 (1977).
- 27.- A.N. Frumkin, Elektrokhiya, 1, 394 (1965).
- 28.- A. Damjanovic, D.B. Sepa y M.V. Vojnovic, Electrochimica Acta 24, 887 (1979)
- 29.- A.J. Rand, C. Woods, Electroanal. Chem., 35, 209 (1972).
- 30.- A.D. Fanklin, Electrocatalysis in non-Metallic Surface, Nat. Bur. Standad 455, Washinton, D.C. (1976).
- 31.- K. Kinoshita, Electroanal. Chem. 48, 157 (1973).
- 32.- Y.W.D. Chem, K.S. Santhanam and A.J. Bard, J. Electrochem. Soc. 128, 1461 (1981).
- 33.- A.J. Bard, J. Electroanal. Chem. 5, 168 (1984).
- 34.- E. Arce, J.G. Ibáñez y Y. Meas, Y.C.R. Ac. Sci. Paris, 302, 703 (1986).
- 35.- R.R. Adzič, A.V. Tipskovič and N.M. Markovič, J. Electroanal. Chem., 114, 37 (1980).
- 36.- R. Amadelli, N.M. Markovič, R. Adzič y E. Yeager, J. Electroanal. Chem., 159, 391 (1983).
- 37.- J. Veprek-Siska, E. Schertnerova and D.M. Wagnerova, Chimia 26, 75 (1972).

- 38.- D. Van der Schmitt, K. Bernaver and S. Fallat, *Helv. Chim. Acta*, 48, 951 (1965).
- 39.- J. Zagal, D. Bindra and E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* 127, 1506 (1980).
- 40.- F. Coowar, O. Contanien, M. Savy y G. Scarberck, *J. Electroanal. Chem.* 246, 119 (1988).
- 41.- C. Palitero, A. Hamneyy and J.B. Goodenough, *J. Electroanal. Chem.*, 249, 167 (1988).
- 42.- A. Bettelheim, B.A. White, R.W. Murray, *J. Electrochem. Anal.*, 217, 271 (1987).
- 43.- V.P. Collman, P. Denisovich, C. Kolva and F. Anson, *Electroanal. Chem.*, 101, 1117 (1979).
- 44.- H.Y. Lui, M. Weaver, C. Wang and C. Chang, *Electroanal. Chem.*, 145, 439 (1983).
- 45.- D. Lexa, P. Maillard, M. Momentean and J>M> Savéant, *J. Phys. Chem.*, 91, 1951 (1987).
- 46.- M.R. Tarasevich, A. Sadkowski, E. Yeager, *Oxygen Electrochemistry in Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol.7: Kinetics and Mechanisms of Electrode Processes (Ed. by Conway, J. Bockris, E. Yeager, S. Khan and R. White, Chapter 6, Plenum Press, New York (1965).
- 47.- H. Taube, *J. Gen. Phys*, 49, 29 (1965).
- 48.- J.S. Valentine, *Chem. Reviews*, 73, 235 (1973).
- 49.- J.P. Collman, *Acc. Chem. Res.*, 1, 136 (1968).
- 50.- J.S. Griffith, *Proc. Roy. Soc., (A)* 235, 23 (1956).
- 51.- L. Pauling, *Nature*, 203, 186 (1964).
- 52.- E. Yeager, *Mechanisms of Electrochemical Reactions on Non-Metallic Surface*, in *Electrocatalysis on Non-Metallic Surface*, NBS Special Publication, 455, 203 (1976).
- 53.- J.P. Radin, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 711 (1971).
- 54.- E. Yeager, *Proc. Symp. Electrode Materials Energy Conversion*, *Electrochem. Soc.*, 149 (1964).
- 55.- L. Vaska, *Science*, 140, 809 (1963).

- 56.- J. Mc Ginney, R. Doedns and J. Ibers, J. Amer. Chem. Soc., 88, 3511 (1966).
- 57.- J.J. Weiss, Nature, 203, 183 (1964).
- 58.- G. Mc Lindon and A.E. Martell, Coord. Chem. Rev., 19, 1 (1966).
- 59.- I. Marcos and E. Yeager, Electrochimica Acta, 15, 953 (1970).
- 60.- T. Kouse, K. Kano, and T. Kubota, J. Electroanal. Chem., 246, 385 (1988).
- 61.- T. Wayaota, T. Sakai, K. Ogura and T. Yoshimo, Anal. Chem., 58, 1953 (1986).
- 62.- F. Beck, ber. Bensenges. Physik Chem., 77, 853 (1973).
- 63.- F. Beck, W. Dammert, J. Heiss, H. Hiller and R. Palster, Z. Naturforsch 28A, 1009 (1973).
- 64.- F. Beck, J. App. Electrochem., 7, 239 (1977).
- 65.- J. Yeager, P. Krouse and K. Rao, Electrochimica Acta, 9, 1057 (1964).
- 66.- J.P. Collman, A.P. Brown, F.C. Anson, J. Electroanal. Chem., 92, 173 (1975).
- 67.- R.R. Durand Jr., C.S. Bencomse, J.P. Collman and F.C. Anson, J. Amer. Chem. Soc., 105, 2710 (1983).
- 68.- J.P. Hoare, in The Encyclopedia of the Elements, Vol.2, A.J. Bard, ed. Marcel Dekker, New York (1974).
- 69.- W.M. Latimer, The Oxidation States of Elements and their Potential in Aquous Solutions, 2nd. ed., Prentice Hall, New York (1952).
- 70.- E. Yeager and A. Kozawa, Kinetics Factors in Fuel Cell Systems the Oxygen Electrode, Proc. 6th AGAR Meeting, Cannes (1964), Pergamon Press, Oxford (1965).
- 71.- A. Damjanovic, M. Genshaw and J. O'M. Bockris, J. Chem. Phys., 45, 4057 (1966).
- 72.- A. Damjanovic, M. Genshaw and J. O'M. Bockris, J. Electrochem. Soc., 114, 1107 (1967).
- 73.- J.D.E. Mc Intyre, J. Phys Chem., 71, 1196 (1967).
- 74.- O.E. Ruvinskii and Ya I. Tur'yan. Elektrokimiya, 26, 699 (1982).

- 75.- J.A. Chambers and N.J. Walton, J. Electroanal. Chem. 250, 417 (1988).
- 76.- R. Brdicka and K. Weisner, Collection Czech. Chem. Commun 12, 39 (1947).
- 77.- P. Delahay and G.L. Stiehl, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3500 (1952).
- 78.- P. Delahay, C.C. Mattax and T. Berzins, J. Amer. Chem. Soc., 76, 5319 (1954).
- 79.- L.H. Thaller, " Redox Flow Development and Demostration Symposium on Load-Leveling Sponsored by American Institute of Aeronautics, Orlando, Florida, June 4-6, 1979. NASA-TM 79067, January 1979.
- 80.- M.A. Rampi Scandola, F. Scandola, A. Indelli, and V. Balzani, Inorg. Chim. Acta, 76, 67 (1983).
- 81.- D.H. Angill and T. Dickinson, J. Electrochem. Soc. 117, 477 (1970).
- 82.- F.C. Anson, N. Rathje and R.D. Frisbee, J. Electrochem. Soc. 117, 477 (1970).
- 83.- R.I. Savinelli, C.C. Lice, R.T. Galoso, S.H. Chiang and J.F. Coetzu, J. Electrochem. Soc., 126, 357 (1979).
- 84.- R.S. Yeo and M.C. Breen, J. Electrochem. Soc. 126, 357 (1979).
- 85.- P. George, J. Chem. Soc., 4349 (1954).
- 86.- R.B. Van Atta, E.C. Long, S.M. Hecht, G.A. Van der Marel and J. Van Boom, J. Amer. Chem. Soc., 111, 2722 (1989).
- 87.- H. Jahmke, M. Schönbom and G. Zimmermaun, Top. Curr. Chem. 61, 133 (1976).
- 88.- P. Jofré and D.T. Sawyer, Anal. Chem. 58, 1057 (1986).
- 89.- R.K. Sen, J. Zagal and E. Yeager, Inorg. Chem., 16, 3379 (1977).
- 90.- A. Van Der Putten, A. Elzing, W. Visscher and E. Barendresnt, J. Electroanal. Chem. 221, 95 (1987).
- 91.- A.E. Jammal. E. Graf and M. Gross, J. Electroanal. Chem. 245, 201 (1988).

- 92.- J. Zagal-Moya, Ph.D. Thesis, Case Western Reserve, University Cleveland (1978).
- 93.- E.R. Brown and J.D. Mazzarella, J. Electroanal. Chem., 222, 173 (1987).
- 94.- C.M. Flynn Jr., Chem. Rev. 84, 41 (1984).
- 95.- H. Schugar, C. Walling, R.B. Jones and H.B. Gray, J Amer. Chem. Soc., 3712 (1967).
- 96.- P.H. Hzu. S.F. Ragone and J. Soil, Science, 23, 17 (1972).
- 97.- P J. Murphy, A.M. Posner and J.P. Quirk, J. Colloid Interface Sci., 52, 229 (1976).
- 98.- T.G. Spiro, S.E. Allerton, J. Renner, A. Tarzis, R. Bils and P. Saltmon, J. Amer. Chem. Soc., 88, 2721 (1966).
- 99.- C.F. Baes, R.E. Mesmer, "The Hidrolysis of Cations", Wiley-Interscience. New York (1976).
- 100.- R.M. Smith, A.E. Martell, "Critical Stability Constants", Plenum Press, New York (1976).
- 101.- R.S. Sapieczko, R.C. Patel, E. Matijevic, J. Phys. Chem. 81, 1061 (1977).
- 102.- J. Dousma and L. de Bruyn, J. Colloid and Interface Sci. 50, 527 (1976), 64, 154 (1978), 72, 527 (1979).
- 103.- J. Beuhenkamp and K.D. Herrington, J. Amer. Chem. Soc., 2, 3022 (1960).
- 104.- K.H. Gayer and L. Wootner, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3944 (1956).
- 105.- J.T. Toth and F.C. Anson, J. Electranal. Chem. 256, 361 (1988).
- 106.- C.W. Wells and M.A. Salam, Nature, 203, 701 (1964).
- 107.- R.A. Whiteker and N. Davison, J. Chem. Soc., 3081 (1953).
- 108.- R.E. Huffman and Davison, J. Chem. Soc., 4836 (1956).
- 109.- R.L.S. Willix, Trans Faraday Soc. 59, 1315 (1963).
- 110.- T.F. Young, Record Chem. Progress, 12, 81 (1951).
- 111.- F.C. Anson, Anal. Chem., 33, 936 (1961).
- 112.- H. Gericher, Z. Elektrochem. 54, 366 (1950).
- 113.- R.G. Gillar, Coord. Chem. Rev. 16, 67 (1975).

- 114.- D.W. Margerum, R.I. Bystroff and C.V. Banks, J. Amer. Chem. Soc. 78, 4211 (1956).
- 115.- R.H. Linnell, A. Kaczmarczyk, J. Phys. Chem. 65, 1196 (1961).
- 116.- M.J. Fahsel and C.V. Banks, J. Chem. Soc., 878 (1966).
- 117.- P.G. Grimes, Ph.D. Thesis. Iowa State University (1958).
- 118.- R. Fullerton, Ph.D. Thesis, Iowa State University (1959).
- 119.- K. Ogura, H. Urabe and T. Yosino, Electrochimica Acta, 22, 285 (1977).
- 120.- W.W. Brand and D.K. Gullstrom, J. Amer. Chem. Soc., 74, 353 (1952).
- 121.- D.J. Eatough, Anal. Chem., 42, 635 (1970).
- 122.- R.H. Holyer, C.D. Hubbard, S.F.A. Kettle and R.G. Wilkins, Inorg. Chem., 4, 929 (1965).
- 123.- I. Ruff and M. Zinnonyi, Electrochimica Acta, 78, 515 (1973).
- 124.- R.S. Bell and N. Sutin, Inorg. Chem., 1, 359 (1962).
- 125.- Y.W.D. Chen and A.J. Bard, Inorg. Chem., 23, 2175 (1984).
- 126.- M.V. Twigg, J. Chem. Ed., 49, 371 (1972).
- 127.- T.S. Lee, I.M. Kolthoff and D.L. Leussing, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2348 (1948), 70, 3596 (1948).
- 128.- F. Basolo, J.C. Haynes and H.M. Newmann, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3807 (1954).
- 129.- A. Jensen, F. Basolo and H.M. Newmann, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2354 (1958).
- 130.- E. Dickens, F. Basolo and H.M. Newmann, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1286 (1957).
- 131.- H. Irving and D.H. Mellor, J. Chem. Soc., 522 (1962).
- 132.- A. Schilt, Anal. Chem., 35, 1599 (1963).
- 133.- F.W.M. Nyasulu and H.A. Mottola, J. Electroanal. Chem. 239, 175 (1988).
- 134.- P. Viñas, M. Hernández Cordoba, C. Sánchez-Pedreño, Afinidad, 409, 225 (1987).
- 135.- D.L. Ehman and D.T. Sawyer, Inorg. Chem. 8, 900 (1969).
- 136.- T.C. Simpson and R.R. Durand Jr., Electrochimica Acta, 33, 581 (1988).

- 137.- L.E. Orgel, J. Chem. Soc. 3682 (1961).
- 138.- T. Ito, N. Tanaka, I. Hanazahi and S. Nagakium Beull, Chem. Soc. Japan, 42, 702 (1969).
- 139.- K. Ogura, K. Miyamoto, Electrochimica Acta, 22, 1357 (1977).
- 140.- H. Irving and D.H. Miller, J. Chem. Soc., 3457 (1955).
- 141.- Gould and Vosburgh, J. Amer. Chem. Soc., 64, 1630 (1942).
- 142.- J.A. Broombead and F.P. Dwyer, Australian Journal of Chem. 14, 250 (1960).
- 143.- R.D. Gillard, L.A.P. Kane-Maguirre and P.A. Williams, J. Chem. Soc. Dalton, 1792 (1977).
- 144.- W. Sutin and B.M. Gordon, J.Amer. Chem. Soc., 83, 70 (1961).
- 145.- W.W. Brandt and W.B. Howsman Jr., J. Amer. Chem. Soc., 76, 6319 (1954).
- 146.- T. Saji, T. Fuhai and S. Oayagui, J. Electroanal. Chem., 66, 81 (1975).
- 147.- J.G. Ibáñez, I. González, M.A. Cárdenas, J. Chem. Educ., 65, 173 (1988).
- 148.- L. Galicia, I. González and Y. Meas, Electrochimica Acta, 31, 1333 (1986).
- 149.- I.M. Kolthoff, E.B. Sandell E. Mubian and S. Bruckenstein, Quantitative Chemical Analysis, Moe Mulan, New York (1969).
- 150.- G. Charlot, Cours de Chimie Analytique Générale, Masson, Paris (1967).
- 151.- A. Ringbom, Complexation in Analytical Chemistry, Wiley-Intercience, New York (1963).
- 152.- S. Vicente-Pérez, Química de las disoluciones: diagramas y cálculos gráficos, Alhambra, Madrid (1969).
- 153.- L. Harzu and A. Ringbom, Anal. Chim. Acta 49, 205 (1970).
- 154.- L. Harzu, Anal, Chim. Acta, 50, 475 (1970), 63, 95 (1973).
- 155.- A. Ringbom and L. Harzu, Anal. Chem. Acta, 59, 49 (1972).
- 156.- L. Harzu and R. Sara, Anal. Chim. Acta, 73, 129 (1974).
- 157.- A. Ringbom and E. Wännimen in I.M. Kolthoff and P.J. Elving (eds.), Complexation Reaction, Treatise on Analytical Chemistry Vol.2, Parte A, Wiley, New York (1979).

- 158.- A. Rojas and I. González, *Anal. Chim. Acta*, 187, 279 (1986).
- 159.- M. Pourbaix. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*. Pergamon Press, New York (1966).
- 160.- R.W. Ramette, *Equilibrio y Análisis Químico*. Fondo Educativo Interamericano, México (1983).
- 161.- J.C. Angus, C.T. Angus and T.I. Barry, *J. Electrochem. Soc.*, 1014 (1985).
- 162.- D. Cubicciotti, L. Lingberg, *J. Electrochem. Soc.*, 989 (1985).
- 163.- M.A. Balarra Piedrafita, M.E. Fernández Monroy, *Química Analítica III*, 2, 147 (1984).
- 164.- R. Wood, A.J. Bard, *Electroanal. Chemistry*, Vol.9, Marcel Dekker, New York (1976).
- 166.- P. Delahay, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1190 (1953).
- 167.- H. Matsuda, Y. Ayabe, *Elektrochem.*, 61, 489 (1955).
- 168.- R.S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, 36, 706 (1964).
- 169.- Y.P. Gokhstein, A.Y. Gokhstein, in "Advances in Polarography", I.S. Lorgmuir, ed., Vol II, Pergamon Press, New York (1960).
- 170.- W.H. Reinmuth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 6358 (1957).
- 171.- P. Delahay, "New Instrumental Methods in Electrochemistry", Interscience Publishers, Inc. New York (1954).
- 172.- H.J.S. Sand, *Phil. Mag.*, 1, 45 (1973).
- 173.- P. Bos, E. Van Dalen, *Electroanal. Chem.*, 45, 165 (1973).
- 174.- P. Delahay, T. Berzins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 874 (1957).
- 175.- A.C. Testa, W.H. Reinmuth, *Anal. Chem.*, 32, 1572 (1960), 33, 1320 (1961).
- 176.- F.H. Beyerlain and S. Nicholson, *Anal. Chem.*, 40, 2287 (1968).
- 177.- T. Berzins and P. Delahay, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 420 (1953).
- 178.- V.G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Printice-Hall, Englewood, Cliffs, New York, (1962).
- 179.- V.G. Levich, *Acta Physicochim. URSS* , 17, 257 (1942).
- 180.- D.D. Macdonald, "Transient Techniques in Electrochemistry", Plenum Press, New York (1977).

- 181.- Yu.V. Pleskov and V.Yu Filinovskii, "The Rotating Disc Electrode". Consultants Bureau. A Division Plenum Corporation. New York (1976).
- 182.- B.V. Tilak, S. Sarangapani, N.L. Weinberg, "Technique of Electroorganic Synthesis", Ed. Weinberg and Tilak, Chap.4, Vol.5, Parte III, Technique of Chemistry. Wiley Sons. New York (1982).