

Estudio Teórico y Experimental de Procesos de Asociación Iónica en Disolución mediante Técnicas Voltamétricas:

J.M. Gómez-Gil¹, A. Molina, E. Laborda

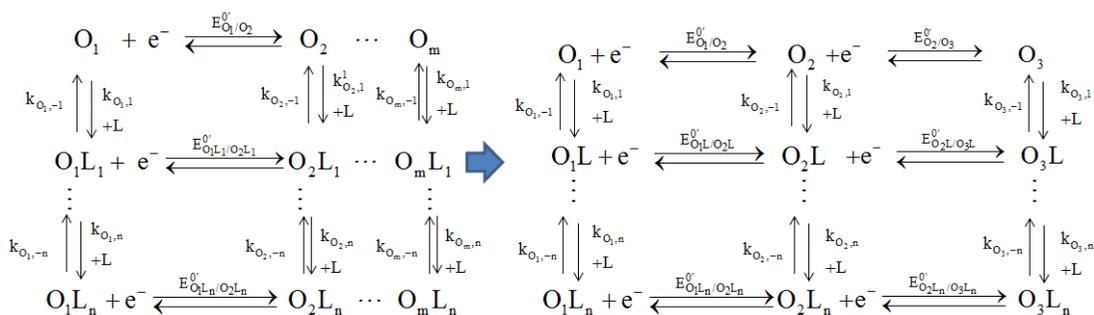
¹ Departamento de Química Física, Facultad de Química, Regional Campus of International Excellence "Campus Mare Nostrum", Universidad de Murcia, 30100 Murcia, Spain, jm.gomezgil@um.es

1. Introducción:

El fenómeno físico-químico conocido como asociación iónica está presente en todo sistema en el que dos iones de carga opuesta coexisten en la misma fase, siendo posible que interactúen entre sí y den lugar a una nueva entidad química (par iónico). Este proceso es el origen de muchas de las "desviaciones" experimentales[1], siendo en muchos sistemas de vital importancia su detección y caracterización. Históricamente, las técnicas que más se han utilizado son las espectroscópicas, en donde ni siempre es sencilla la distinción de estos fenómenos, y las conductimétricas, donde los modelos teóricos son generalmente empíricos y aproximados.

Por otro lado, las técnicas electroquímicas permiten el estudio de procesos de transferencia de carga, generalmente a través de una determinada interfase (por ejemplo la superficie de un electrodo), mediante la aplicación de una perturbación eléctrica y el análisis de la correspondiente respuesta obtenida[2]. Si alguna de las especies electroactivas está involucrada en una reacción química, su respuesta electroquímica estará influenciada por las características de este proceso. Disponiendo del modelo teórico adecuado para analizar la respuesta, se puede obtener la información de interés sobre el proceso acoplado. De este modo, estas técnicas pueden ser una alternativa sencilla, económica y con fundamentos teóricos sólidos y rigurosos, aplicables al estudio de la formación de pares iónicos [3].

Inicialmente se consideró el Esquema I.A, el cual permite el estudio de una gran variedad de casos particulares, incluyendo tanto la posibilidad de varias especies electroactivas como la presencia de pares iónicos estequiometrías muy variables para cada una de ellas:



Esquema I. A) Esquema de reacción general inicial. B) Esquema estudiado.

Dentro de los casos particulares que el Esquema I.A engloba, en este estudio se ha enfocado en uno de ellos, el Esquema I.B. Para este mecanismo, dentro de un marco teórico general, se ha considerado su estudio en disolución y las transferencias de carga electrónicas (electrones), obteniéndose expresiones analíticas explícitas para cualquier técnica voltamperométrica (en donde la perturbación es un potencial, y se registra una corriente), y con electrodos de cualquier geometría y tamaño.

Por último, se aplicaron las soluciones analíticas obtenidas a la determinación de las constantes de asociación iónica de un polioxowolframato de tipo Keggin ($\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})$) con el catión del tetrametilamonio (TMA) en acetonitrilo mediante la voltametría de onda cuadrada.

2. Desarrollo Teórico:

Considerando todas las especies electroactivas solubles y en condiciones en las que el único transporte de masa existente es el difusivo, al aplicar una determinada perturbación potencial al electrodo de trabajo $E(t)$ durante un intervalo de tiempo t , la variación de la concentración de las especies electroactivas viene descrito por el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\hat{\delta}c_{\text{O}_m\text{L}_j} = R_{\text{O}_m\text{L}_j} \rightarrow \begin{cases} m = 1, 2, 3 \\ j = 0, 1, \dots, n \end{cases} \quad (1)$$

donde $c_{\text{O}_m\text{L}_j}$ es la concentración de la especie electroactiva O_mL_j , el término $R_{\text{O}_m\text{L}_j}$ corresponde a la suma de los términos cinéticos de todas las reacciones químicas en las que está involucrada la especie O_mL_j , mientras que $\hat{\delta}$ es el operador difusivo que en general se define como:

$$\hat{\delta} \equiv \frac{\partial}{\partial t} - D_{\text{O}_m\text{L}_j} \nabla^2 \quad (2)$$

siendo ∇^2 el operador Laplaciano y $D_{\text{O}_m\text{L}_j}$ el coeficiente de difusión de la especie O_mL_j [2].

Las soluciones del problema anterior están sujetas a unas determinadas condiciones de contorno. Primero, si inicialmente sólo existe especies electroactivas en su forma más oxidada, antes de aplicar cualquier perturbación y en el seno de la disolución, se cumple:

$$\left. \begin{array}{l} t = 0, q \geq q^s \\ t > 0, q \rightarrow \infty \end{array} \right\} \rightarrow \left. \begin{array}{l} c_{\text{O}_1\text{L}_j}(q, t) = c_{\text{O}_1\text{L}_j}^* \\ c_{\text{O}_2\text{L}_j}(q, t) = c_{\text{O}_3\text{L}_j}(q, t) = 0 \end{array} \right\} \quad (3)$$

Por otro lado, una vez aplicada la perturbación, la conservación de la materia implica:

$$t > 0, q = q^s : \sum_{m=1}^3 D_{\text{O}_m\text{L}_j} \left(\frac{\partial c_{\text{O}_m\text{L}_j}(q, t)}{\partial q_N} \right)_{q=q^s} = 0 \rightarrow j = 0, 1, \dots, n \quad (4)$$

donde q_N es la coordenada normal a la superficie del electrodo y q^s es el conjunto de valores de las coordenadas en la superficie del electrodo.

Además, si las transferencias electrónicas son reversibles (mucho más rápidas que la difusión), también se cumple:

$$\left. \begin{array}{l} c_{\text{O}_1\text{L}_j}(q^s, t) = c_{\text{O}_2\text{L}_j}(q^s, t) e^{\eta_{\text{O}_1\text{L}_j/\text{O}_2\text{L}_j}} \\ c_{\text{O}_2\text{L}_j}(q^s, t) = c_{\text{O}_3\text{L}_j}(q^s, t) e^{\eta_{\text{O}_2\text{L}_j/\text{O}_3\text{L}_j}} \end{array} \right\} \rightarrow \left. \begin{array}{l} \eta_{\text{O}_1\text{L}_j/\text{O}_2\text{L}_j} = \frac{F}{RT} (E - E_{\text{O}_1\text{L}_j/\text{O}_2\text{L}_j}^{\text{O}'}) \\ \eta_{\text{O}_2\text{L}_j/\text{O}_3\text{L}_j} = \frac{F}{RT} (E - E_{\text{O}_2\text{L}_j/\text{O}_3\text{L}_j}^{\text{O}'}) \end{array} \right\} j = 0, 1, \dots, n \quad (5)$$

donde F es la constante de Faraday (C mol^{-1}), R la universal de los gases ideales ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), y T es la temperatura (K).

La resolución general del problema definido por las ecuaciones (1),(3)-(5) es muy compleja, debido principalmente a la influencia de las reacciones químicas en disolución. Ahora bien, asumiendo condiciones en las que el equilibrio químico es restablecido inmediatamente en cualquier parte de la disolución en cualquier instante del experimento:

$$K_{O_m,k} = \frac{k_{O_m,k}}{k_{O_m,-k}} = \frac{c_{O_m L_k}^{eq}(q,t)}{c_{O_m L_{k-1}}^{eq}(q,t)} = K_{O_m,k}^c c_L^* \quad \forall q,t \rightarrow \begin{cases} m=1,2,3 \\ k=1,2,\dots,n \end{cases} \quad (6)$$

donde $K_{O_m,k}$ es la constante de equilibrio de concentración aparente y $K_{O_m,n}^c$ la "verdadera", y c_L^* es la concentración de especie L. Si también se asumen coeficientes de difusión iguales, es posible obtener soluciones analíticas explícitas para técnicas de un pulso y multipulso de potencial.

a) Aplicación de un único pulso de potencial:

Si se aplica un potencial constante $E^{(1)}(t)$ durante un tiempo t , en estas condiciones, la expresión de la corriente normalizada para que sea válida independientemente del tamaño y de la forma del electrodo empleado, viene dada por:

$$I_N = \frac{I}{I_D} = \frac{2 \left(1 + \sum_{k=1}^n \prod_{v=1}^k K_{O_3,v} \right) + \left(1 + \sum_{k=1}^n \prod_{v=1}^k K_{O_2,v} \right) e^{n_{O_2/O_3}}}{\left(1 + \sum_{k=1}^n \prod_{v=1}^k K_{O_3,v} \right) + e^{n_{O_2/O_3}} \left(1 + \sum_{k=1}^n \prod_{v=1}^k K_{O_2,v} \right) + e^{n_{O_1/O_2}} e^{n_{O_2/O_3}} \left(1 + \sum_{k=1}^n \prod_{v=1}^k K_{O_1,v} \right)} \quad (7)$$

donde I_D es la corriente máxima obtenida cuando una especie electroactiva de concentración inicial equivalente a la suma de las concentraciones de especies oxidadas ($c_i = c_{O_i,T}^* = \sum_{j=0}^n c_{O_i L_j}^*$) transfiere un único electrón:

$$I_D = FADc_{O_i,T}^* f_G(q_G^S, t) \quad (8)$$

siendo f_G una función dependiente del tiempo y de la geometría del electrodo considerado[4].

b) Aplicación de una serie de pulsos de potencial:

Por otro lado, también es posible obtener una expresión general para la corriente, válida para la aplicación de cualquier secuencia de p potenciales aplicados.

$$I^{(p)} = FA_G D \left(\frac{\partial W^{(p)}(q,t)}{\partial q_N} \right)_{q=q^s} = FA_G D \left\{ \sum_{h=1}^p \left[\left(W^{(h-1),s} - W^{(h),s} \right) f_G(t_{h,p}, q_G^S) \right] \right\} \quad (9)$$

donde $t_{h,p}$ es el tiempo total de aplicación de los pulsos (ver [3]) y W depende exclusivamente del potencial, viniendo definido por:

$$W^{(h),s} = c_{O_i,T}^* \frac{\left(2e^{n_{1,app}^{(h)}} + 1 \right) e^{n_{2,app}^{(h)}}}{1 + e^{n_{2,app}^{(h)}} + e^{n_{1,app}^{(h)}} e^{n_{2,app}^{(h)}}} \quad h=1, 2, \dots, p; \quad W^{(0),s} = W^* = 2c_{O_i,T}^* \quad (10)$$

Nótese que los términos dependientes de las constantes químicas se engloban dentro de los dependientes del potencial, definiéndose nuevos potenciales formales:

$$E_{1,app}^{0'} = E_{O_1/O_2}^{0'} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1 + \sum_{k=1}^n \prod_{v=1}^k K_{O_1,v}}{1 + \sum_{k=1}^n \prod_{v=1}^k K_{O_2,v}} \right); E_{2,app}^{0'} = E_{O_2/O_3}^{0'} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1 + \sum_{k=1}^n \prod_{v=1}^k K_{O_2,v}}{1 + \sum_{k=1}^n \prod_{v=1}^k K_{O_3,v}} \right) \quad (11)$$

3. Resultados y Discusión:

La respuesta voltamétrica del Esquema I.B se puede clasificar se han observado tres casos generales en función de la diferencia entre estos potenciales formales aparentes

$$\Delta E_{app}^{0'} = E_{2,app}^{0'} - E_{1,app}^{0'} :$$

- Dos ondas o picos (en función de la técnica) bien definidas si $\Delta E_{app}^{0'} < -150\text{mV}$, coincidiendo el potencial de pico con el potencial formal aparente de cada transferencia ($E_p^{1st} = E_{1,app}$ y $E_p^{2nd} = E_{2,app}$).
- Dos ondas o picos poco definidas y los potenciales de pico no coinciden con los formales aparentes si $-70\text{mV} > \Delta E_{app}^{0'} > -150\text{mV}$.
- Una única onda o pico, coincidiendo el potencial de pico con la semisuma de los potenciales formales aparentes si $\Delta E_{app}^{0'} > -150\text{mV}$

En relación al estudio experimental de estos sistemas, es posible variar la concentración de ligando (especie L, c_L^*), y con ella los valores de las constantes aparentes de equilibrio del sistema ($K_{O_m,k}$), desplazándose la señal obtenida (ya sean picos u ondas). De estas variaciones de posición, es posible obtener el valor de las constantes reales de equilibrio ($K_{O_m,n}^c$).

Haciendo uso de la teoría, se ha caracterizado la asociación de iónica del polioxometalato ($(PW_{12}O_{40})^{3-} \equiv POM^{3-}$) con el tetrametilamonio (TMA^+) en acetonitrilo, empleando la Voltametría de Onda Cuadrada (SWV) ya que permite la obtención de picos bien definidos.

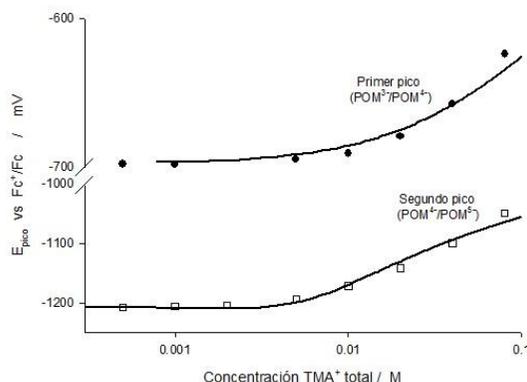
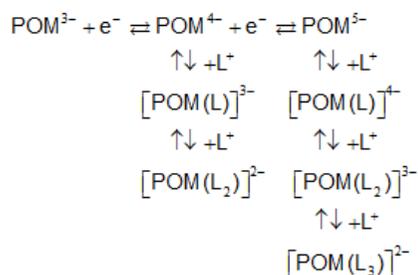


Figura 1. Influencia de la concentración de TMA en los potenciales de pico de las dos primeras reducciones del polioxometalato con sus correspondientes curvas de fito.

Se realizaron medidas de la posición de las dos primeras transferencias, variando la concentración de TMA entre 10^{-4} y 0.1 M. En la Figura 1 se muestran los potenciales de picos obtenidos para cada concentración y la curva del fiteo obtenido al aplicar las soluciones obtenidas.

El fiteo de los resultados teóricos y experimentales revela que el mecanismo de asociación iónica entre el POM y el TMA sigue la estequiometría mostrada en el Esquema II. Además, permitió cuantificar las constantes de asociación, cuyo valor aumenta en el siguiente orden ($\text{POM}^{5-} > \text{POM}^{4-} > \text{POM}^{3-}$), como es de esperar atendiendo a la naturaleza eminentemente electrostática de la interacción.



Esquema II. Mecanismo de asociación estimado del fiteo experimental.

4. Conclusiones:

Se ha presentado el modelo teórico y las correspondientes soluciones analíticas, válidas para técnicas voltamétricas de aplicación de uno o más pulsos de potencial y para el empleo de electrodos de cualquier geometría y tamaño considerado. Además, las soluciones han sido implementadas, describiendo brevemente el comportamiento del sistema predicho por ellas.

También, se han aplicado a un sistema real estimándose un mecanismo de asociación plausible y obteniéndose unos constantes de asociación relativamente coherentes respecto a lo esperado. En cualquier caso, sería conveniente en un futuro contrastar los resultados con otras técnicas auxiliares, así como extender el estudio a la asociación con otros cationes y en otros medios.

5. Fuentes y Bibliografía:

- [1] Y. Marcus, G. Hefter, Chem. Rev. 106 (2006) 4585–4621.
- [2] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Fundamentals and applications, Electrochemical Methods, 2nd ed.; Wiley: New York, (2001).
- [3] E. Laborda, J.-M. Olmos, E. Torralba, A. Molina, Anal. Chem. 87 (2015) 1676–1684.
- [4] A. Molina, J. Gonzalez, M.C. Henstridge, R.G. Compton, J. Phys. Chem. C. 115 (2011) 4054–4062.