

# **UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA**

**PROGRAMA ACADÉMICO DE INGENIERIA  
GEOLOGICA MINERA Y METALURGICA**

**ESTIMACION DEL EQUILIBRIO IONICO  
EN ELECTROLITOS ACUOSOS ENTRE  
TEMPERATURAS DE 25°C. Y 200°C.  
APLICADO AL SISTEMA Ni - NH<sub>3</sub> - SO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O**

**TESIS PRESENTADA POR  
DIOGENES ALBERTO UCEDA HERRERA**

**PARA OPTAR EL TITULO DE  
INGENIERO METALURGISTA**

**PROMOCION 1967**

## **AGRADECIMIENTO**

**El autor desea testimoniar su agradecimiento a todos los Profesores del Programa Académico de Ingeniería Geológica Minera y Metalúrgica de la Universidad Nacional de Ingeniería, los cuales contribuyeron a su formación profesional.**

## RESUMEN

Técnicas extrapolativas para predecir valores de la Energía Libre (Constantes de Equilibrio) en electrolitos acuosos, a elevadas temperaturas han sido revisadas y comparadas. Estas cifras estimadas han sido usadas para predecir  $pH_T$  (Actividad iónica del Hidrógeno) y distribución de especies en el Sistema  $Ni-NH_3-SO_4-H_2O$ .

Los valores de  $pH_T$  estimados hasta la temperaturas de  $90^\circ C$ , han mostrado ser razonablemente exitosos de acuerdo con las mediciones de  $pH_T$  realizadas en soluciones de composición específica utilizando un electrodo apropiado para mediciones de pH a elevadas temperaturas. Programas de computadoras para el modelamiento del equilibrio químico de este sistema, son presentados. Los resultados de esta investigación suministrarán un mayor conocimiento básico en la reducción de Niquel con Hidrógeno a partir de soluciones amoniacales.

## INDICE

AGRADECIMIENTO

RESUMEN .

INDICE

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABLAS

### CAPITULO I INTRODUCCION

1.1 Objetivos del Presente estudio

1.2 Organización de la Tesis

### CAPITULO II INVESTIGACION BIBLIOGRAFICA

2.1 Método de Extrapolación de Energía Libre de Gibbs a altas temperaturas

2.1.1. Método de Van't Hoff

2.1.2 Método de Bethune

2.1.3 Método de Criss y Cobble

2.1.4 Método de Khodakovskiy

2.1.5 Método de Helgeson

2.2 Determinación de las Constantes de Equilibrio

2.2.1 Análisis Directo

2.2.2 Métodos Potenciométricos

2.2.3 Métodos de Conductibilidad

### CAPITULO III CONSIDERACIONES TEORICAS

3.1 Estimación de la Energía Libre de Gibbs para temperaturas mayores de 298° K para iones Inorgánicos y Especies disueltas

- 3.1.1 Método de Criss y Cobble
- 3.1.2 Método de Khodakovskiy
- 3.1.3 Método de Pethune
- 3.1.4 Método de Helgeson
- 3.1.5 Método del Producto de Solubilidad
- 3.2 Comparación de datos Determinados Experimental -  
mente con valores calculados, usando los diferentes  
métodos propuestos.
- 3.3 Coeficientes de Actividad

#### CAPITULO IV SISTEMA Ni-SO<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O A TEMPERATURA AMBIENTE

- 4.1 Enfoque del Problema
- 4.2 Mediciones y Cálculo del pH del Agua Destilada
- 4.3 Predicción de valores de pH y Distribución de  
Especies en el Sistema Ni-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O a Temperatura  
ambiente (25° C)
- 4.4 Predicción de valores de pH y Distribución de  
Especies en el Sistema Ni-NH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O a temperatura  
ambiente

#### CAPITULO V ESTUDIO TERMODINAMICO DEL SISTEMA Ni-NH<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>- H<sub>2</sub>O A ELEVADAS TEMPERATURAS

- 5.1 Distribución de Especies y pH del Sistema  
Ni-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O a elevadas temperaturas
- 5.2 Distribución de Especies y pH del Sistema  
Ni-NH<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O a elevadas temperaturas
- 5.3 Efecto de la Temperatura -pH en el Sistema  
Sulfato de Cobre en Solución
- 5.4 Variación del pH con la Temperatura

#### CAPITULO VI TECNICA EXPERIMENTAL

- 6.1 Mediciones de pH a elevadas temperaturas

## 6.2 Electrodo de Vidrio para la determinación de Valores de pH a elevadas temperaturas

### 6.2.1 Mediciones de pH en Condiciones Isotérmicas

### 6.2.2 Mediciones de pH en Condiciones no Isotérmicas

## 6.3 Equipo y Procedimiento Experimental

### 6.3.1 Equipo

### 6.3.2 Procedimiento

## 6.4 Resultados

# CAPITULO VII CONCLUSIONES

## 7.1 Discusión y Conclusiones

## 7.2 Recomendaciones para futuras Investigaciones

APENDICE I CALCULO A ELEVADAS TEMPERATURAS DEL EQUILIBRIO  $\text{HSO}_4^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$  HASTA LOS 300° C USANDO CINCO METODOS DIFERENTES DE EXTRAPOLACION DE DATOS TERMODINAMICOS

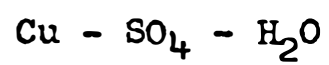
APENDICE II PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA DISOLUCION DEL  $\text{CO}_2$  DE LA ATMOSFERA EN AGUA DESTILADA

APENDICE III DISTRIBUCION DE ESPECIES PARA EL SISTEMA Ni -  $\text{SO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$

APENDICE IV DISTRIBUCION DE ESPECIES PARA EL SISTEMA Ni -  $\text{NH}_3$  -  $\text{SO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$

APENDICE V TECNICA DE LOS MINIMOS CUADRADOS PARA DETERMINAR LA DEPENDENCIA DEL LOGK CON LA TEMPERATURA

APENDICE VI DISTRIBUCION DE ESPECIES PARA EL SISTEM



BIBLIOGRAFIA

## LISTA DE FIGURAS

Fig.

- 3.1 Comparación de Valores obtenidos Experimentalmente de  $\Delta G^{\circ}(T)$  con valores calculados mediante Diferentes Métodos.
- 4.1 Comparación de Valores Experimentales de pH con Valores Predicidos para Diferentes Concentraciones de Ni total a Temperatura Ambiente ( $25^{\circ} \text{C}$ )(Sistema  $\text{Ni-SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ ).
- 5.1 Constantes de Equilibrio para las Reacciones de Disociación en Soluciones Acuosas en función de la Temperatura.
- 5.2 Predicción de la Distribución de Especies hasta los  $200^{\circ} \text{C}$  para Soluciones del Sistema  $\text{Ni-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  ( $\text{Ni}^{\text{tot}} = 0.1 \text{ Molar}$ ,  $\gamma_1 \neq 1$ ).
- 5.3 Predicción de la Distribución de Especies hasta los  $200^{\circ} \text{C}$  para Soluciones del Sistema  $\text{Ni-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  ( $\text{Ni}^{\text{tot}} = 0.5 \text{ Molar}$ ,  $\gamma_1 \neq 1$ ).
- 5.4 Predicción de la Distribución de Especies hasta los  $200^{\circ} \text{C}$  para Soluciones del Sistema  $\text{Ni-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  ( $\text{Ni}^{\text{tot}} = 1.0 \text{ Molar}$ ,  $\gamma_1 \neq 1$ ).
- 5.5 Diagramas Temperatura -  $\text{pH}_t$  Predicidas para el Sistema  $\text{Ni-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$
- 5.6 Predicción de la Distribución de Especies hasta los  $200^{\circ} \text{C}$  para Soluciones del Sistema  $\text{Ni-SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$



$(\text{Ni}^{\text{tot}} = 0.01, \text{NH}^{\text{tot}} = 0.1, \text{SO}_4^{\text{tot}} = 0.5 \text{ Molar})$

- 5.7 Predicción de la Distribución de Especies hasta los  $200^\circ \text{C}$  para Soluciones del Sistema  $\text{Ni-SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  ( $\text{Ni}^{\text{tot}} = 0.05, \text{NH}_4^{\text{tot}} = 0.5, \text{SO}_4^{\text{tot}} = 0.25 \text{ Molar}$ ).
- 5.8 Predicción de la Distribución de Especies hasta los  $200^\circ \text{C}$  para Soluciones del Sistema  $\text{Ni-SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  ( $\text{Ni}^{\text{tot}} = 0.10, \text{NH}_4^{\text{tot}} = 1.0, \text{SO}_4^{\text{tot}} = 0.50 \text{ Molar}$ )
- 5.9 Diagrama Temperatura - $\text{pH}_t$  Predecido para el Sistema  $\text{Ni-SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$
- 6.1 Diagrama Ilustrativo de la Determinación del Punto Iso-Potencial
- 6.2 Esquema del Equipo Experimental
- 6.3 Vista del Reactor de Vidrio
- 6.4 Comparación de Valores de  $\text{pH}_t$  Determinados Experimentalmente con los Valores Predecidos para el Sistema  $\text{Ni-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  (0.1 Molar)
- 6.5 Comparación de Valores de  $\text{pH}_t$  Determinados Experimentalmente con los Valores Predecidos para el Sistema  $\text{Ni-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  (0.5 Molar)
- 6.6 Comparación de Valores de  $\text{pH}_t$  Determinados Experimentalmente con los Valores Predecidos para el Sistema  $\text{Ni-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  (1.0 Molar)
- 6.7 Comparación de Valores de  $\text{pH}_t$  Determinados Experimentalmente con los Valores Predecidos para el Sistema  $\text{Ni-SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  ( $\text{Ni}^{\text{tot}} = 0.01, \text{NH}^{\text{tot}} = 0.1, \text{SO}_4^{\text{tot}} = 0.5 \text{ Molar}$ )

- 6.8 Comparación de Valores de  $\text{pH}_t$  Determinados Experimentalmente con los Valores Predecidos para el Sistema  $\text{Ni-SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  ( $\text{Ni}^{\text{tot}}=0.05, \text{NH}_4^{\text{tot}}=0.5, \text{SO}_4^{\text{tot}}=0.25$  Mol.)
- 6.9 Comparación de Valores de  $\text{pH}_t$  Determinados Experimentalmente con Valores Predecidos para el Sistema  $\text{Ni-SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  ( $\text{Ni}^{\text{tot}}=0.10, \text{NH}_4^{\text{tot}}=1.0, \text{SO}_4^{\text{tot}}=0.5$  Mol.)

## LISTA DE TABLAS

### Tabla

- 3.1 Resumen de las Constantes Entrópicas de la Ecuación 3.17
- 3.2 Resumen de las Constantes del Calor Específico para la Ecuación 3.22
- 3.3 Constantes  $a$  y  $d$  de la Ecuación 3.29
- 3.4 Comparación de los Valores de  $\Delta G^\circ(T)$  Determinados Experimentalmente con cifras calculadas por los Diferentes Métodos Propuestos, para la Reacción :
- $$\text{HSO}_4^- = \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$$
- 4.1 Coeficientes de Actividad y Distribución de Especies a Temperatura Ambiente para el Sistema Ni-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O
- 4.2 Coeficientes de Actividad y Distribución de Especies a Temperatura Ambiente para el Sistema Ni-NH<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O
- 5.1 Datos Termodinámicos Medidos para las Diferentes Especies Participantes en las Reacciones del Sistema Ni-NH<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O
- 5.2 Datos Termodinámicos para la Formación de los Complejos de Niquel y de las Otras Reacciones Participantes en el Sistema Ni-NH<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O
- 5.3 Valores Promediados de las Capacidades Parciales Molares a Diferentes Rangos de Temperatura
- 5.4 Valores Calculados del  $\log k_t$  para las Reacciones del Sistema Ni-NH<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O usando el Método de Criss-Cobble

- 5.5 Valores Calculados del  $\text{Log}k_t$  para las Reacciones del Sistema  $\text{Ni-NH}_3\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  usando el Método de Khodakovskiy
- 5.6 pH Calculados para el Sistema  $\text{Cu-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$
- 5.7 Sumario de los Cálculos del  $\text{Log}k_t$  para las Reacciones del Sistema  $\text{Cu-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  usando el Método de Criss-Cobble
- 6.1 pH Predecidos y Medidos para el Sistema  $\text{Ni-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$
- 6.2 pH Predecidos y Medidos para el Sistema  $\text{Ni-NH}_3\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

## CAPITULO I

### INTRODUCCION

En la mayoría de los procesos hidrometalúrgicos realizados a temperaturas mayores de los 298°K, las mediciones de la actividad iónica del hidrógeno (pH) en disolución acuosa de sales metálicas son generalmente realizadas por muestras, las cuales son enfriadas a temperatura ambiente. Los valores obtenidos por tanto no reflejan las cifras reales de pH bajo condiciones operativas, las cuales son diferentes, debido a que las constantes (termodinámicas) de equilibrio asociadas con todas las especies en solución son variables con la temperatura, incluyendo también la dependencia del producto iónico del agua ( $K_w$ ) con la misma. La combinación de estos efectos en la disolución de cualquier sal en agua, hacen generalmente al pH una función compleja con la temperatura. Más aún, no es posible medir el pH en muchos sistemas de interés a temperaturas mayores que 150° C, ya que el electrodo de vidrio se hace muy susceptible a la corrosión a estas temperaturas. Así, aunque el pH es un parámetro muy conveniente a 298° K éste se transforma en una función mas difícil de manipular, tanto en teoría como en práctica, a elevadas temperaturas.

En muchos casos la predicción de valores de pH a elevadas temperaturas es impráctica, debido a la carencia de da-

tos termodinámicos fundamentales a alta temperatura y también porque la cantidad de reacciones iónicas es generalmente muy numerosa para ser representadas por unas cuantas simples reacciones de disociación. Sin embargo, valores aproximados de pH para la disolución de sulfatos a altas temperaturas pueden ser obtenidas en algunos ejemplos por el uso de métodos empíricos <sup>3</sup> para la extrapolación de datos termodinámicos a altas temperaturas.

La ocurrencia de la química acuosa a elevadas temperaturas en procesos hidrometalúrgicos es diversa, pero pueden ser clasificadas bajo los siguientes títulos: hidrólisis o reacciones de reducción-oxidación, disolución de metales o concentrados, purificación de soluciones provenientes de lixiviación y la subsecuente precipitación de metales puros o compuestos metálicos a partir de estas soluciones, todas las cuales son reacciones donde alta temperatura puede ofrecer ventajas sobre operaciones a temperatura ambiente -- principalmente debido a consideraciones cinéticas.

### 1.1. Objetivos del Presente Estudio

Los objetivos de ~~este estudio~~ han sido

1.- Primeramente revisar las diferentes técnicas disponibles para extrapolar datos de energía libre como es frecuentemente necesaria en la construcción de diagramas Eh-pH a elevadas temperaturas.

2.- Usar los datos extrapolados a elevadas temperaturas en predecir la distribución de especies iónicas y pH del complejo electrolito acuoso  $\text{Ni-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  considerando un sistema de composición similar al empleado en la reducción con hidrógeno del níquel a alta presión.

3.- Medir el pH de soluciones artificialmente preparadas a temperaturas sobre la ambiente (hasta  $90^\circ\text{C}$ ) con el objetivo de compararlas con los valores predecidos de pH.

## 1.2. Organización de la Tesis

El presente estudio de investigación es presentado en los capítulos del 2 al 7, los cuales son a continuación expuestos. En el capítulo 2 la investigación bibliográfica es presentada en la cual se incluye métodos de extrapolación de datos de energía libre a alta temperatura, y también una revisión del trabajo experimental en la medición de equilibrio a elevadas temperaturas. En el capítulo 3, métodos teóricos para el cálculo de la Energía libre de Gibbs a elevadas temperaturas es sumariado. También en este capítulo se incluyen métodos para estimar coeficientes de actividades a ambiente y a elevadas temperaturas. El capítulo 4, cubre la formulación y solución de las ecuaciones que describen equilibrio a temperatura ambiente en los siste-

mas  $\text{Ni-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  y  $\text{Ni-SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ . El capítulo 5, se refiere a la aplicación del Principio de Correspondencia de Criss y Cobble en el sistema  $\text{Ni-NH}_3\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , teniendo a la predicción del pH y distribución de especies para electrolitos de diferente composición, y a elevadas temperaturas. Detalles experimentales para la medición del pH a elevadas temperaturas son presentados en el capítulo 6. En el capítulo final (capítulo 7) la tesis es concluida con la discusión y conclusiones relevantes, también como sugerencias para futuras investigaciones.



## CPITULO II

### INVESTIGACION BIBLIOGRAFICA

La revisión presentada en este capítulo ha sido dividida en dos secciones: Primero, compilación de métodos disponibles para la extrapolación de datos de energía libre a altas temperaturas es introducido, luego trabajo experimental en la medición de equilibrio a alta temperatura es discutido.

Mientras la determinación experimental podría parecer como la forma mas directa y simple, en práctica es frecuentemente muy laboriosa y actualmente, prácticamente imposi - ble, especialmente para sistemas complicados los cuales son frecuentemente encontrados en la práctica.

#### 2.1. Métodos de Extrapolación de la Energía Libre de Gibbs a altas temperaturas.

Relativamente solo unos cuantos intentos han sido hechos para estimar las constantes de equilibrio a elevadas temperaturas. Además del uso de la ecuación de Van't Hoff, es únicamente en los últimos 15 años que métodos han sido sugeridos, por - Bethune (1959), Criss y Cobble (1964), Helgeson - (1967), y Khodakovkiy y colaboradores, para resoluer esta dificultad. Estos métodos han sido usa - dos exclusivamente en la construcción de diagra -

mas de equilibrio para sistemas metal-agua a elevadas temperaturas. Estos diagramas suministran un medio útil de sintetizar una gran cantidad de datos termodinámicos. Virtualmente todos estos -- diagramas han sido construídos en una u otra de las siguientes especialidades: Hidrometalurgia de procesos a altas presiones, Corrosión y Geoquímica.

Las tendencias observadas en todos los sistemas a elevadas temperaturas son: (1) en general -- hay un desplazamiento de las áreas de estabilidad hacia bajos valores de pH; lo cual es particularmente apreciable en reacciones que no involucran oxidación (2) una depresión de reacciones que involucran óxidos, hidróxidos u oxi-aniones hacia potenciales más negativos, (3) un desplazamiento hacia potenciales más positivos para reacciones -- que contienen cationes, y (4) una contracción en el dominio de estabilidad para algunos óxidos.

Las diferentes técnicas de extrapolación son a continuación descritas en el contexto en que -- ellas han sido usadas.

#### 2.1.1. Ecuación de Van't Hoff. -- Barnes y Kullerud

(1) han presentado diagramas  $pO_2$  vs pH para el sistema Fe-S-O a temperaturas hasta

de 250° C basando sus extrapolaciones de -  
datos termodinámicos en la relación de  
Van't Hoff.

Robins <sup>(?)</sup> ha calculado un diagrama -  
Log pH<sub>2</sub> vs pH para el sistema de U-H<sub>2</sub>O a  
200° C asumiendo  $\Delta C^{\circ}_p = 0$  para todas las  
reacciones. Tres iones de uranio todos a -  
actividad unitaria además de tres óxidos -  
de uranio aparecen en el diagrama.

Predicciones que involucran esta cla-  
se de relación, han sido demostradas que -  
resultan en considerables variaciones cuando  
comparadas con los resultados experimenta  
les, debido a la implícita suposición  
que la entalpia es independiente de la -  
temperatura.

2.1.2. Método de Bethune.- Ashworth y Roden <sup>(3)</sup>, u  
sando técnicas basadas en los métodos de -  
termodinámica irreversible, aplicada por -  
Bethune y colaboradores <sup>(36)</sup>; han presenta-  
do una serie de diagramas para el sistema  
Fe-H<sub>2</sub>O. Los resultados experimentales pre-  
sentados por ellos confirman algunas de las  
tendencias observadas en los diagramas.

Brook <sup>(4)</sup> ha construído diagramas po -

tencial-pH para los metales más comunes, ha saber, Cu-, Cr-, pb-, Ni-, Sn-, Al-, y Ti-H<sub>2</sub>O, Brook usó el mismo método descrito - por Ashworth y Boden, estos diagramas fueron dibujados usando un programa de computadora previamente desarrollado por él<sup>(5)</sup>. Brook concluye que a medida que la temperatura incrementa el dominio de estabilidad para algunos óxidos disminuye marcadamente; y en algunos sistemas, reacciones que no son normalmente consideradas en los diagramas a temperatura ambiente se convierten - parte del diagrama a elevadas temperaturas.

2.1.3. Método de Criss y Cobble.- La técnica de Criss y Cobble ha sido usada más que cualquier otra para el cálculo de diagramas publicados de Eh - pH.

Townsend<sup>(6)</sup> fué el primero en adoptar el método de Criss y Cobble en el sistema Fe-H<sub>2</sub>O. El ha señalado que muy pocos datos termodinámicos a elevadas temperaturas han sido publicados en relación a sistemas acuosos, y él ha demostrado que es posible sobrellevar esta deficiencia por el uso de técnicas apropiadas de cálculo. El ha mos-

trado además que la estabilidad de la forma iónica  $\text{HFeO}_2$  incrementa con la temperatura, y el equilibrio de éste ión con el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (el cual no aparece en el diagrama a  $25^\circ\text{C}$ ) aparece en los diagramas a elevadas temperaturas. Townsend no pudo encontrar valores para la entropía de formación del ión  $\text{HFeO}_2$  en la literatura técnica y tuvo que estimarlo mediante técnicas empíricas.

Biernat y Robins han publicado diagramas potencial -pH para los siguientes sistemas  $\text{Fe-H}_2\text{O}$  y  $\text{Fe-S-H}_2\text{O}$ <sup>(7)</sup>, y  $\text{S-H}_2\text{O}$ <sup>(8)</sup> a temperaturas de 25, 100, 150, 200 y  $300^\circ\text{C}$ . Su método está basado principalmente, en el principio de correspondencia de Entropías de Criss y Cobble. Ellos señalan, que los cálculos a 200 y  $300^\circ\text{C}$  son susceptibles a error principalmente debido a la incertidumbre involucrada en las "constantes", dependientes en la temperatura, empleadas en el principio de correspondencia. Sin embargo, parece que este error no afecta mayormente la posición de las líneas en los diagramas. Seis iones acuosos de fierro son considerados todos a actividad unitaria y

las regiones de estabilidad del fierro más sus óxidos son sobreimpuestos en los diagramas Fe-H<sub>2</sub>O, en tanto que ocho iones de Fierro son considerados en el sistema Fe-S-H<sub>2</sub>O. En los cálculos no se ha considerado el estado estandard convencional desde que la convención normal, es definir  $\Delta G^\circ(298)$

(y por tanto  $E_h^\circ(298)$ ) y  $\Delta H^\circ(298)$  para el electrodo de hidrógeno, como cero. Sin embargo, estos diagramas pueden ser convertidos al estado estandard convencional restando el cambio de energía libre del electrodo de hidrógeno de cada una de las reacciones que describen el sistema. Estos diagramas concuerdan con otros previamente publicados por Robins<sup>(9)</sup>.

Lewis<sup>(10)</sup> muestra el sistema Fe-H<sub>2</sub>O a 250° C. Este diagrama, es formulado en términos de actividad del electrón, donde el electrón es tratado al igual que cualquier otro ión. De acuerdo con él, el uso de la actividad electrónica en lugar del potencial del electrodo ( $E_h$ ) simplifica los cálculos y la construcción de los diagramas de equilibrio. La estimación de las constan

tes de equilibrio fué en la base del principio de correspondencia de Criss y Cobble.

Macdonald, Shierman y Butler han empleado una versión modificada del Principio de Correspondencia de Criss y Cobble para el cálculo de los sistemas Cu-H<sub>2</sub>O<sup>(11)</sup>, Ni-H<sub>2</sub>O<sup>(12)</sup>, Fe-H<sub>2</sub>O<sup>(14)</sup> y Al-H<sub>2</sub>O<sup>(15)</sup>, sobre los rangos de 25° C a 300° C. Las energías libres de formación para los respectivos óxidos metálicos y especies iónicas -- fueron extrapoladas, y estos datos usados en derivar relaciones potencial-pH para cada sistema y, en calcular la solubilidad del hierro, magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), níquel, óxido de níquel (NiO), cobalto, óxido de cobalto (CoO), cobre y óxido de cobre (CuO), como función del pH a las diferentes temperaturas consideradas. Ellos observaron que el principal efecto de la temperatura es el de desplazamiento de los límites de equilibrio a menores regiones de pH<sub>t</sub> y potenciales, resultando una zona expandida de corrosión, en soluciones alcalinas. Los cálculos han sido realizados por computadora y un listado --

completo de los programas es incluido<sup>(11)</sup>.

Lowson<sup>(16)</sup> ha publicado diagramas Eh-pH para el sistema Al-H<sub>2</sub>O. El ha empleado en sus cálculos los métodos de Pethune, Khodakovskiy, Criss y Cobble, y Helgeson. El presenta una comparación crítica de estos métodos y concluye que el de Criss y Cobble produce los resultados más consistentes y este método fué el usado en la construcción de diagramas Al-H<sub>2</sub>O para el rango de 25-300° C. El también ha mostrado que ha medida que la temperatura incrementa hay un desplazamiento del sistema, en total, hacia menores valores de pH. Cálculos fueron también realizados para la hidrólisis de los iones Al(OH)<sup>2+</sup>, Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, y Al(OH)<sub>3</sub><sup>0</sup>; y los resultados sugieren la presencia del ion Al(OH)<sub>3</sub><sup>0</sup> a pH neutro.

Edenborough y Robins<sup>(17)</sup> han publicado diagramas en términos de rH-pH (El logaritmo de la presión parcial de hidrógeno es definida como rH) para el sistema uranio-nitrato-agua hasta los 300° C. Sus diagramas también se refieren a la concentración molal de especies iónicas en lugar de



actividades. Los coeficientes de actividad fueron tanto obtenidos a partir de la literatura o extrapolados a partir de datos de actividad a 25° C. Así, los límites entre los diferentes innes acuosos fueron calculados asumiendo una concentración de 1.0 molal para todos los iones. Los límites entre las fases acuosas y sólidas son mostradas para las concentraciones de 2.0, 1.0, 0.1, 0.01, 0.001 y 0.0005 molal.

Robins<sup>(9)</sup> ha calculado diagramas Eh-pH para los sistemas Ni-H<sub>2</sub>O y Co-H<sub>2</sub>O a 25° C, 100° C, 200° C y 300° C usando el método extrapolativo de Criss y Cobble. Las siguientes especies acuosas han sido consideradas en los respectivos diagramas Ni<sup>+2</sup>, HNiO<sub>2</sub><sup>-</sup> y Co<sup>+3</sup> y HCoO<sub>2</sub><sup>-</sup> todos a actividad unitaria. Las areas de estabilidad del Ni ó Co y sus respectivos óxidos han sido superimpuestos en los diagramas. El también indica, que si una solución de pH<sub>t</sub> conocida es calentada, es posible que ha altas - temperaturas la hidrólisis del agua y de los iones metálicos resulten en precipitación de fases sólidas. Experimentos de pre

cipitación realizados por el autor concuerdan con los diagramas presentados en su reporte. Robins también ha calculado diagramas Eh-pH para el sistema Cr-H<sub>2</sub>O únicamente a una temperatura mayor que 25° C, ha saber 200° C, ya que los datos son poco confiables además de otras incertidumbres involucradas en los cálculos. Ocho iones acuosos de cromo todos a actividad unitaria mas Cr metálico y sus óxidos aparecen en el diagrama. El estado standard convencional no es empleado.

Cowan y Staehle<sup>(18)</sup> han construido diagramas teóricos de potencial-pH para el sistema Ni-H<sub>2</sub>O para rangos de temperatura de 25° C a 300° C. Estos diagramas son basados en reacciones de celda-parcial; y desde que los valores para S°(25) y C<sub>p</sub>° no son reportados en la literatura para Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiO<sub>2</sub>, estos valores fueron asignados, a los óxidos de los elementos mas cercanos al niquel en la tabla periódica, con similar estructura cristalina y energías libres de formación. La característica más significativa de estos diagramas es el au-

mento en estabilidad de los óxidos de níquel en el rango ácido, lo cual concuerda con los diagramas presentados por Robins<sup>(9)</sup>. El concluye que la aplicación y significado de los diagramas potencial-pH, tales como los presentados en su reporte, deben ser aplicados con cierta cautela, y cita como ejemplo, la región de estabilidad termodinámica del  $Ni^{+2}$  a 25° C en los diagramas potencial -pH, en práctica, muestra un amplio rango de pasividad y los datos cinéticos reportados en el mismo estudio sustentan esta evidencia.

Estudios teóricos de sistemas acuosos a temperaturas sobre los 25° C son presentados por Lewis<sup>(19)</sup>. Dos clases de diagramas logarítmicos de equilibrio son presentados: (1) diagrama pH vs  $Pe^-$  ( $-\text{Log } e^-$ ) en los cuales las diferentes especies para un sistema dado son predominantes o estables, y (2) diagramas que describen la variación del pH ó  $Pe^-$  para las especies iónicas relativas a un ión seleccionado como referencia. Estimados son presentados, para las constantes de equilibrio tanto como para -

reacciones redox como para reacciones ácido-base en el diagrama  $O_2(g) - H_2O(aq)$  hasta  $375^\circ C$ , obtenidos por el método basado en el principio de correspondencia de Criss y Cobble. Estos datos son ilustrados con diagramas  $P_e$  ( $pH_t$ ).

Diagramas potencial -pH para el sistema  $Cu-S-H_2O$  a  $25$ ,  $100$  y  $200^\circ C$ , calculados usando el principio de correspondencia para las especies iónicas, son presentados por Kwok y Robins<sup>(20)</sup>. Estos diagramas han sido diseñados para la actividad unitaria de todas las especies y fueron usados para explicar la precipitación térmica en términos termodinámicos. Ellos mostraron que la precipitación térmica es el resultado independiente de dos efectos: (1) Por el desplazamiento de los límites de equilibrio solución-sólido hacia menores pH, a medida que incrementa la temperatura y (2) Por el cambio en pH de la solución acuosa cuando la temperatura varía. El estudio cinético de la precipitación térmica es también brevemente examinado.

2.1.4. Método de Khodakovskiy.-- Khodakovskiy, examinando la dependencia con la temperatura del calor específico parcial molal de los iones en soluciones acuosas, encontró que esta puede ser expresada por la relación a aproximada de  $\bar{C}_p^\circ = bT$  donde b es una constante que puede ser evaluada para cualquier ión siempre y cuando  $C_p^\circ$  sea conocido a una temperatura dada. Este método también es basado en la escala nominal del hidrógeno que considera  $\bar{C}_p^\circ (H^+) = 0$  a cualquier temperatura.

Dyachkova y Khodakovskiy<sup>(21)</sup> han calculado diagramas Eh-pH a 25, 150 y 300° C para los sistemas S-H<sub>2</sub>O, Se-H<sub>2</sub>O y Te-H<sub>2</sub>O. En el caso del sistema S-H<sub>2</sub>O, únicamente 4 iones de azufre, termodinámicamente estables HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, HS<sup>-</sup> y S<sup>-2</sup>, en conjunto con S y H<sub>2</sub>S, aparecen en los diagramas para ΣS (solución) = 0.1 M. La comparación de estos diagramas con los presentados por Biernat y Robins muestra gran diferencia principalmente a los 300°C. Estas diferencias pueden ser únicamente debidas a los dos distintos métodos de extrapolación de da -

tos ya que valores iniciales similares son usados en ambos casos. En el caso del sistema Se-H<sub>2</sub>O, hasta 6 iones acuosos de selenio, además del Se, H<sub>2</sub>Se y HSeO<sub>3</sub> aparecen en los diagramas los cuales han sido dibujados para  $\Sigma \text{Se}(\text{solución}) = 10^{-6} \text{M}$ . En el caso del sistema Te-H<sub>2</sub>O hasta ocho iones de telurio, más Te, H<sub>2</sub>Te y varios ácidos de telurio con  $\Sigma \text{Te}(\text{solución}) = 10^{-7} \text{M}$ .

Sergeyeva y Khodakovskiy<sup>(22)</sup> han calculado diagramas Eh-pH para el sistema As-H<sub>2</sub>O a 25, 100 y 200° C. Hasta siete iones acuosos de arsénico, más As, AsH<sub>3</sub> y varios ácidos solubles de arsénico aparecen en los diagramas los cuales fueron dibujados para  $\Sigma \text{As}(\text{solución}) = 1 \text{ y } 10^{-5} \text{M}$  a cada temperatura. El estado estándar de Eh (S.E.H.) = 0 a todas las temperaturas es empleado.

2.1.5. Método de Helgeson.- Este método es basado en la separación de cantidades termodinámicas en términos hipotéticos; electrostáticos y no-electrostáticos. El ha derivado algunas ecuaciones que han sido programadas en computadoras y usadas en los cálcu-

los de constantes de equilibrio de muchas de las especies hidrotermales y reacciones a altas temperaturas. Estos cálculos son presentados en tablas y diagramas<sup>(23)</sup>

## 2.2. Determinación de las Constantes de Estabilidad

Una gran cantidad de información existe para la ionización de electrolitos en agua a temperatura ambiente. Al inicio del presente siglo se comenzó experimentos conducidos a obtener constantes de ionización para electrolitos débiles en equilibrio con su presión de vapor hasta temperaturas de los 300° C. Sin embargo, únicamente en las dos últimas décadas se han desarrollado métodos para determinar constantes de ionización en soluciones acuosas en condiciones supercríticas. Discusión crítica de muchos de los métodos para determinar constantes de ionización son incluidos en el volumen de Rossotti y Rossotti<sup>(24)</sup>. Compilación de las constantes de ionización que han sido obtenidas directamente a partir de experimentación son reportados por Barnes, Helgeson y Ellis<sup>(25)</sup>.

Los principales métodos experimentales empleados son a continuación discutidos.

2.2.1. Análisis Directo.- El método más obvio para medir constantes de equilibrio es permitir al sistema alcanzar equilibrio y luego analizar la composición química de cada una de las especies presentes. Desafortunadamente, la mayoría de los métodos analíticos consisten en hacer reaccionar la especie a ser analizada con algún otro compuesto, perturbando el equilibrio que previamente ha sido establecido. Sin embargo hay un número de métodos en los cuales la concentración de al menos algunas de las especies presentes en solución pueden ser medidas sin perturbar el equilibrio. Estos métodos son descritos a continuación.

Análisis Rápido.- Según este análisis, puede ser posible usar métodos analíticos convencionales para determinar la composición en equilibrio de un sistema, si es que este se aparta del equilibrio lentamente y si el procedimiento analítico puede ser realizado rápidamente. El primero y más completo estudio, hecho mediante análisis químico, fué realizado por Niels Bjerrum's (24) en la investigación de comple :



jos de thiocianato de cromo. Estudio que fué realizado en el año 1914.

Espectrofotometría.- La mayoría de -- los sistemas sin embargo, alcanzan equilibrio rápidamente y separación tal como la realizada por Bjerrum's no puede ser em -- pleada. Algunas veces análisis espectrométricos puede ser hecho en algunas de las - especies en solución sin perturbar el equilibrio. La principal dificultad, frecuente en este método, es que generalmente la absorción de los diferentes iones no son suficientemente diferentes, de este modo su concentración no puede ser determinada cuantitativamente. Sin embargo, los complejos de plata con ion cianuro han sido estudiados usando este análisis espectrofotométrico<sup>(26)</sup>.

Solubilidad.- Otra posibilidad de usar una técnica analítica directa es cuando uno de los reactantes es una sal sólida. Si el sólido es permitido alcanzar equilibrio con la solución y separado por filtración, la concentración de iones en solución es la misma que cuando ellos estuvie-

ron en equilibrio con la sal. En muchos casos es posible analizar uno o más de estas iones; y por tanto, determinar algunas de las concentraciones experimentalmente. Por ejemplo, la solubilidad de la sal  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  fué medida por Lietzke<sup>(27)</sup> en  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MnO}_3$ ,  $\text{HgSO}_4$  y  $\text{VO}_4\text{SO}_4$ , soluciones cuya resistencia iónica fué de 0.1 a 4.0, y sobre rangos de temperatura de 25° C a 200° C.

Extracción por solventes.- Otro método el cual puede ser usado cuando una de las especies es una molécula sin carga, es extracción mediante solventes orgánicos. Este método está basado en la suposición que únicamente las moléculas sin carga están presentes en la fase orgánica y que el equilibrio entre las dos fases, puede ser usado para calcular sus concentraciones en la fase acuosa.

Intercambio Iónico.- Este método está íntimamente relacionado con la extracción por solventes y está basado en el uso de resinas sólidas de intercambio iónico.

2.2.2. Método Potenciométrico.- Este método es el más ampliamente aplicado en la determina -

ción de constantes de equilibrio y depende del hecho que el potencial de la celda electroquímica reversible, está directamente relacionada con la actividad de los iones involucrados en la celda de reacción, por la ecuación de Nernst. La técnica general de medición de las constantes de equilibrio por el método potenciométrico es utilizar una celda electroquímica la cual tiene un electrodo reversible a uno de los iones a ser estudiado y un electrodo de referencia con un potencial fijo.

2.2.3. Método de Conductibilidad.- La facilidad con que una solución iónica conduce electricidad, depende de la concentración de los iones presentes en solución y, en menor extensión de la naturaleza de los iones. Si una de las especies en equilibrio es una molécula sin disociar o una sal debilmente soluble, la conductibilidad de la solución es una medida del número total de iones en solución. Por tanto, en un sistema suficientemente simple, mediciones de la conductibilidad pueden suministrar todas las concentraciones en equilibrio. Du-

rante el periodo de 1865 a 1910, Kohlraush, Ostwald y Arrhenius usaron esta técnica para determinar el producto iónico del agua, además de las constantes de disociación de ácidos y bases débiles, y el producto de solubilidad de algunas sales. Muchas de estas mediciones son sorprendentemente exactas y han sido verificadas mediante estudios modernos usando técnicas, mucho más, sofisticadas.

## CAPITULO III

### CONSIDERACIONES TEORICAS

Este capítulo cubre las consideraciones termodinámicas relacionadas con la presente investigación. Métodos de cálculo de la energía libre de formación de Gibbs a temperaturas mayores de 298° K, para sustancias inorgánicas, son revisadas. Los métodos de Van't Hoff, Criss y Cobble (1964), Khodakovskiy (1968), de Bethune (1959), Helgeson (1967) y producto de solubilidad, para determinar  $\Delta G_T^0$  en iones y especies disueltas, a temperaturas sobre los 298° K, son examinadas en detalle y comparadas. Métodos para estimar coeficientes de actividad a temperatura ambiente y su extrapolación a elevadas temperaturas son también revisados.

#### 3.1. Estimación de la Energía Libre de Gibbs para Temperaturas mayores de 298° K para Iones Inorgánicos y Especies Disueltas

Consideremos el caso que se desea conocer la energía libre de formación de una determinada -- reacción a una temperatura cualquiera T, cuando esta es conocida a 25° C.

El cambio de energía libre standard de una reacción puede ser fácilmente computada a 25° C -- usando valores de la energía libre standard de las especies participantes, las cuales son gene --

ralmente, fácilmente accesibles a esta temperatura. Este cálculo puede ser computado de acuerdo a:

$$\Delta G^{\circ}(25) = \sum_{\text{Productos}} \bar{G}_i^{\circ}(25) - \sum_{\text{Reactantes}} \bar{G}_i^{\circ}(25) \quad 3.1$$

donde  $\Delta G^{\circ}(25)$  es el cambio de energía libre standard de una reacción a 25° C y  $\bar{G}_i^{\circ}(25)$  se refiere a la energía libre de cada especie participante. Sin embargo, a cualquier otra temperatura, las cifras de energía libre de las especies iónicas - no son fácilmente encontradas en la literatura - técnica y el cambio de energía libre de las reacciones consideradas no puede ser calculada de esta manera.

El cambio de energía libre standard a 25° C puede también escribirse en la siguiente forma:

$$\Delta G^{\circ}(25) = \Delta H^{\circ}(25) - T(25) : \Delta S^{\circ}(25) \quad 3.2$$

donde  $\Delta H^{\circ}(25)$  y  $\Delta S^{\circ}(25)$  son los cambios de entalpia y entropia standards, respectivamente, a 25°C. A cualquier otra temperatura T, la ecuación 3.2 - puede ser escrita en forma análoga.

$$\Delta G^{\circ}(T) = \Delta H^{\circ}(T) - T \cdot \Delta S^{\circ}(T) \quad 3.3$$

El cambio en energía libre standard  $\Delta G^{\circ}$  de una reacción entre temperaturas de 25° C y T es obtenida sustrayendo la ecuación 3.2 de la ecuación 3.3.

$$\int_{25}^T \Delta \bar{C}_p^{\circ}(T) dT = \Delta H^{\circ}(T) - \Delta H^{\circ}(25) \quad 3.4$$

donde  $\Delta \bar{C}_p^{\circ}$  es el cambio de capacidad calorífica parcial molal

$$\int_{25}^T \Delta \bar{C}_p^{\circ}(T) d \ln T = \Delta S^{\circ}(T) - \Delta S^{\circ}(25) \quad 3.5$$

la ecuación 3.3 menos ecuación 3.2 resulta en:

$$\Delta G^{\circ}(T) - \Delta G^{\circ}(25) = \Delta H^{\circ}(T) - \Delta H^{\circ}(25) - T \Delta S^{\circ}(T) + T(25) \Delta S^{\circ}(25) \quad 3.6$$

arreglando la ecuación 3.5

$$-T \Delta S^{\circ}(T) = -T \int_{25}^T \Delta \bar{C}_p^{\circ}(T) d \ln T - T \Delta S^{\circ}(25) \quad 3.7$$

y reemplazando 3.7 y 3.4 en la ecuación 3.6

resulta en

$$\Delta G^{\circ}(T) - \Delta G^{\circ}(25) =$$

$$- \Delta S^{\circ}(25)(T - T(25)) + \int_{25}^T \Delta \bar{C}_p^{\circ}(T) dT - T \int_{25}^T \Delta \bar{C}_p^{\circ}(T) d \ln T \quad 3.8$$

$$\text{Sustituyendo } \Delta T = T - T(25) \quad 3.9$$

$$\Delta(\Delta G^{\circ}) = - \Delta T \Delta S^{\circ}(25) + \int_{25}^T \Delta \bar{C}_p^{\circ}(T) dT - T \int_{25}^T \Delta \bar{C}_p^{\circ}(T) d \ln T \quad 3.10$$

$$\int_{25}^T \Delta \bar{C}_p^{\circ}(T) d \ln T$$

El cálculo de  $\Delta G^{\circ}$  a partir de la ecuación 3.10, pa

ra especies iónicas, es prácticamente imposible - ya que los datos requeridos para calcular  $\Delta S^\circ(25)$  y  $\Delta \bar{C}_p^\circ(T)$  (nominalmente el cambio de entropía y calor específico de los iones, respectivamente) - son frecuentemente desconocidos, lo cual ha causado dificultad en los cálculos de equilibrio en sistemas iónicos a elevadas temperaturas incluyendo la extrapolación de diagramas potencial - pH.

Si se asume que  $\Delta \bar{C}_p^\circ(T) = 0$  la ecuación 3.10 se reduce a la simple forma

$$\Delta(\Delta G^\circ) = -\Delta S^\circ(25) \cdot \Delta T \quad 3.11$$

lo cual es equivalente a la forma integrada de la ecuación de Van't Hoff asumiendo  $\Delta H^\circ$  es constante entre T (25) y T:

$$\frac{\Delta G^\circ(T)}{T} = \Delta H^\circ(25) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T(25)} \right) + \frac{\Delta G^\circ(25)}{T(25)} \quad 3.12$$

La suposición que  $\Delta \bar{C}_p^\circ$  es cero puede ser considerada como válida siempre y cuando  $\bar{C}_p^\circ = 0$  para todas las especies participantes en la reacción o alternativamente (y más probable) que valores finitos de  $\bar{C}_p^\circ$  para los reactantes sean iguales al de los productos a todas las temperaturas. Helgeson<sup>(23)</sup> y Lewis<sup>(10)</sup> han demostrado que si la contribución del calor específico a el cambio de la energía libre es totalmente ignorada, cálculos de



energía libre a elevadas temperaturas pueden originar considerables errores para reacciones conteniendo iones acuosos. La consideración que el cambio de calor específico es constante da resultados que concuerdan mejor con los valores experimentalmente obtenidos. Sin embargo esto no es siempre válido.

$$\Delta \bar{C}_p^\circ = K \quad 3.13$$

$$\Delta(\Delta G^\circ) = -\Delta S^\circ(25) \Delta T + K (\Delta T - T \ln T / T(25)) \quad 3.14$$

Para el caso de especies no-iónicas, la suposición que  $\Delta \bar{C}_p^\circ$  es constante (no necesariamente cero) en el rango de temperaturas 25-300° C puede ofrecer resultados mas realísticos que la incorrecta consideración que  $\Delta \bar{C}_p^\circ$  es igual a cero. Sin embargo, para especies iónicas,  $\Delta \bar{C}_p^\circ$  en general no puede ser considerada constante en ese rango de temperaturas. Ha sido observado que la magnitud de  $\Delta \bar{C}_p^\circ$  generalmente pasa a través de un mínimo entre 50 y 100° C, transformandose a mayores temperaturas, en una función menos dependiente con la temperatura.

Es claro, por tanto que con el objetivo de obtener mejores estimados, la variación de la entropía y entalpia con la temperatura, deben ser

consideradas. Cinco métodos que asumen esta consi  
deración y que tienen aplicación práctica son dis  
cutidos a continuación.

3.1.1. Método de Criss y Cobble.- Este método ha  
 sido desarrollado por Criss y Cobble<sup>(28,29</sup>  
<sup>30)</sup>  
 , quienes definen la entropía absoluta  
 del ión hidrógeno,  $S^{\circ}H^{+}(25)$ , a  $25^{\circ}C$  i -  
 gual a  $-5.0$  e.u.. Criss y Cobble han norma  
 lizado los valores de entropía iónica a  
 $25^{\circ}C$ , obtenidos de la literatura, a la  
 escala absoluta usando la siguiente rela -  
 ción

$$S^{\circ}_{25}(i,abs) = S^{\circ}_{25}(i,conv) - 5.0 Z \quad 3.15$$

donde  $S^{\circ}_{25}(i,abs)$  es la entropía absoluta  
 de la especie  $i$  a  $25^{\circ}C$  y  $Z$  es la carga ió  
 nica (con signo) de  $i$ . Ellos, también han  
 mostrado que la ecuación 3.15 es válida pa  
 ra cualquier temperatura,  $T$ , de acuerdo a:  
 $S^{\circ}_T(i,abs) = S^{\circ}_T(i,conv) - S^{\circ}_T(H^{+},abs)Z \quad 3.16$   
 el problema es por tanto relacionar  
 $S^{\circ}_T(i,abs)$  con  $S^{\circ}_{25}(i,abs)$ .

Criss y Cobble han desarrollado la siguien  
 te relación a la cual ellos llaman el prin  
 cipio de Correspondencia de Entropías Ióni  
 cas

$$S^{\circ}_T(i,abs) = a(T) + b(T) S^{\circ}_{25}(abs) \quad 3.17$$

La ecuación 3.17 está basada en el análisis, realizado por Criss y Cobble, de la mayoría de datos experimentales disponibles en la literatura (la tabla 3.1 muestra las constantes entrópicas de la ecuación 3.17). Para cada temperatura, T, ellos encontraron únicamente un solo valor de  $S^{\circ}_T(i,abs)$  y  $S^{\circ}_{25}(i,abs)$ .

Para el cálculo de valores  $\Delta G^{\circ}_T$  a partir de la ecuación 3.10, usando el principio de correspondencia, es conveniente (siguiendo a Criss y Cobble) usar las siguientes ecuaciones:

$$S^{\circ}(T) = S^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \bar{C}_p^{\circ} d \ln T \quad 3.18$$

$$S^{\circ}(T) = S^{\circ}_{298} + \bar{C}_p^{\circ}(\text{Prom}) \int_{298}^T \ln(T/298) \quad 3.19$$

$$\bar{C}_p^{\circ} \int_{298}^T = \frac{S^{\circ}(T) - S^{\circ}_{298}}{\ln(T/298)} \quad 3.20$$

reemplazando la ecuación de variación lineal del principio de correspondencia entrópica para iones en la ecuación 3.20 resulta:

$$\bar{C}_p^{\circ} \int_{298}^T = \frac{a(T) - S^{\circ}_{25} [1.00 - b(T)]}{\ln(T/298)} \quad 3.21$$

TABLA 3.1

Resumen de las Constantes Entrópicas de la Ecuación 3.17

(Tomadas de las Referencias 28 y 29)

T°C	Cationes		Simple Aniones		Oxi-Aniones		Hidraxi-Aniones		H <sup>+</sup> Entropia e.u
	a(T)	b(T)	X <sup>-</sup> a(T)	y OH <sup>-</sup> b(T)	XO <sup>-m</sup> a(T)	b(T)	XO <sup>-m</sup> (OH) <sub>e a(T)<sup>n</sup> b(T)</sub>		
25	0.0	1.000	0.0	1.000	0.0	1.000	0.0	1.000	-5.0
60	3.9	0.955	-5.1	0.969	-14.0	1.217	-13.5	1.380	-2.5
100	10.3	0.876	-13.0	1.000	-31.0	1.476	-30.3	1.894	2.0
150	16.2	0.792	-21.3	0.989	-46.4	1.687	-50.0	2.381	6.5
200	23.3	0.711	-30.2	0.981	-67.0	2.020	-70.0	2.960	11.1
250	29.9	0.630	-38.7	0.978	-86.5	2.320	-90.0	3.530	16.1
300	36.6	0.548	-49.2	0.972	-106.0	2.618	-. -	-. -	20.7

la cual puede ser reescrita como:

$$\bar{C}_p^{\circ} \int_{298}^T = \alpha(T) \cdot \Delta S^{\circ}_{25} \quad 3.22$$

donde  $\alpha(T) = a(T)/\ln(T/298)$  y

$$\beta(T) = - [1.00 - b(T)] / \ln(T/298)$$

los valores de  $\alpha(T)$  y  $\beta(T)$  han sido evaluados por Criss y Cobble, para temperaturas de 60, 100, 150 y 200° C (ver tabla 3.2).

Utilizando la ecuación 3.22 con los parámetros tabulados en tablas 3.1 y 3.2 y combinados con las capacidades caloríficas de sustancias puras, el valor promedio de la capacidad calorífica para una reacción dada sobre un determinado rango de temperatura de 25 a T, puede ser evaluado hasta 300° C,  $\Delta G^{\circ}(T)$  puede ser calculado, sobre el mismo rango de temperaturas, a partir de la siguiente expresión

$$\Delta G^{\circ}(T) = \Delta G^{\circ}(25) - \Delta S^{\circ}(25) \cdot \Delta T + \Delta \bar{C}_p^{\circ} \int_{25}^T [T - T \ln T / 298] \quad 3.23$$

El método de Criss y Cobble no considera el efecto de la presión. Sobre los

TABLA 3.2

Resumen de las Constantes del Calor Específico para la Ecuación 3.22  
(Tomadas de la Referencia 28)

T°C	Cationes		Simple-Aniones X <sup>-</sup> y OH <sup>-</sup>		Oxi-Aniones XO <sup>-m</sup>		Hidroxi-Aniones XO <sub>n</sub> (OH) <sub>e</sub> <sup>-m</sup>		H <sup>+</sup> C <sub>p</sub> <sup>T</sup> cal/deg.mole
	α(T)	β(T)	α(T)	β(T)	α(T)	β(T)	α(T)	β(T)	
60	35	-0.41	-46	-0.28	-127	1.96	-122	3.44	23
100	46	-0.55	-58	0.00	-138	2.24	-135	3.97	31
150	46	-0.59	-61	-0.03	-133	2.27	-143	3.95	33
200	50	-0.63	-65	-0.04	-145	2.53	-152	4.24	35

100° C de temperatura cualquier sistema acuoso debe estar a una presión/que la atmósferica, y por tanto, a elevadas temperaturas la ecuación 3.23 debe incluir el siguiente término

$$\int_{P_1}^{P_2} v dP \quad 3.24$$

Asociado con el cambio de presión hay también un cambio en el volumen parcial molar

$$\frac{d \Delta G^\circ_{T(P)}}{dP} = \Delta \bar{V} \quad 3.25$$

la expresión 3.25 integrada resulta en:

$$\Delta(\Delta G)_P = \Delta G^\circ_{P_1} - \Delta G^\circ_{P_0} = \Delta \bar{V}^\circ (P_1 - P_0) \quad 3.26$$

donde  $\Delta \bar{V}^\circ$  es el cambio en el volumen molar para una determinada reacción. La mayoría de los volúmenes iónicos parciales molales están en el rango de  $\pm 30 \text{ ml. mole}^{-1}$  y aunque iones altamente cargados pueden tener valores mayores, puede ser concluído que el valor de  $\Delta \bar{V}^\circ$  para reacciones acuosas iónicas están en el rango de  $\pm 100 \text{ ml. mole}^{-1}$ . Utilizando la ecuación 3.26 con  $P_1 = 85 \text{ atm.}$  (El cual es la presión de va-

por del agua a 300° C.) y  $P_0 = \text{atm.}$ , el valor de  $\Delta(\Delta G)$  resulta en aproximadamente  $\pm 200 \text{ cal}$  (1 cal = 41.29 ml. atm.) Por tanto, a temperaturas menores de 300° C el efecto, de la presión del vapor del solvente acuoso, en  $\Delta G^\circ(T)$  puede ser despreciado. Debe ser indicado que  $\Delta \bar{V}^\circ(T)$  es, en efecto, dependiente con la temperatura. Sin embargo, Criss y Cobble han estimado que  $\Delta \bar{V}^\circ(300)$  es únicamente 50%, a lo máximo, diferente de  $\Delta \bar{V}^\circ(25)$  y por tanto los argumentos previamente discutidos aún son válidos.

3.1.2. Método de Khodakovskiy. - Este segundo método fué sugerido por Khodakovskiy y colaboradores<sup>(31,32,33)</sup>, quienes señalaron como primera aproximación, que hay una variación lineal entre el calor específico iónico molal parcial a presión constante, con la temperatura

$$\bar{C}_p^\circ = bT \quad 3.27$$

y, afortunadamente, ya que las curvas experimentales muestran un máximo ó mínimo entre 50 y 100° C, el mínimo error ocurre si b es determinado a partir de los valores -



de  $\bar{C}_p^\circ$  (298). Otra ventaja para el cálculo de la constante a partir del calor específico a 25° C es que estas cifras son las más confiables y son, algunas veces, disponibles en la literatura. Khodakovskiy, ha probado la validez de la ecuación 3.27 calculando las energías libres de algunos iones o moléculas neutras vía ecuación 3.10 y usando la siguiente ecuación empírica:

$$\log K = \frac{A}{T} + D + CT \quad 3.28$$

Las discrepancias, con los valores experimentales encontrados por Khodakovskiy son pequeñas /y están dentro de los límites de posible error debido a la extrapolación a partir de datos experimentales y debido a la naturaleza aproximativa representada por la ecuación 3.27. Para los iones cuya capacidad calorífica parcial a 25° C no ha sido determinada experimentalmente, la ecuación general empírica derivada por Khodakovskiy puede ser usada:

$$\bar{C}_p^\circ(298) = a - dZ - 2/3 \times \bar{S}^\circ(298) \quad 3.29$$

donde  $\bar{S}^\circ(298)$  es la entropía parcial molal a 298° K, Z es la carga electrónica, a y d son constantes para un definido grupo de

iones (referencia, tabla 3.3).

Generalmente, cuando se hace recurso de la ecuación 3.29 la entropía parcial molal es también desconocida, sin embargo estos valores pueden ser estimados a partir de una de las varias ecuaciones semi-empíricas que pueden calcular la entropía para iones a 298° K; la selección de cualquiera de estas relaciones depende en la naturaleza del ión. La entropía parcial molal puede ser computada utilizando la ecuación para oxo-aniones desarrollada por Connick<sup>(34)</sup>

$$S^\circ(298) = 43.5 - 46.5 (Z - 0.28n) \quad 3.30$$

donde Z tiene el mismo significado que en la ecuación 3.29 y n es el número de átomos de oxígeno (excluyendo aquellos que forman parte de los grupos oxhidrilos). Alternativamente, la ecuación de Couture y Laddler<sup>(35)</sup> puede ser usada:

$$S^\circ(298) = 40.2 + \frac{3}{2} R \ln M - \frac{108.8 \cdot Z^2}{r} - 5.5xZ \quad 3.31$$

donde M es el peso molecular del ión, R es la constante de los gases, Z y n tienen el mismo significado que en la ecuación 3.30, y r es el radio efectivo iónico. Debido a

TABLA 3.3

Constantes a y d de la Ecuación 3.29  
(Referencia, Khodakovskiy<sup>31</sup>, 32).

iones	a	d
Cationes	50.8	29.8
Aniones libres de Oxígeno	50.8	74.4
Aniones Conteniendo Oxígeno	80.0	74.7

la simplicidad de la ecuación 3.30 y también debido a la incertidumbre en los valores a ser asignados a  $r$  en la ecuación 3.31 la ecuación anterior ha tenido mayor aceptación.

Habiendo sido evaluado la constante  $b$ , la ecuación 3.27 puede ser directamente sustituida en la ecuación 3.10, la cual integrada permite obtener la siguiente expresión

$$\Delta(\Delta G^\circ) = \Delta T \cdot \Delta S^\circ(25) + \frac{b}{2} \Delta T (T+T(25)) - T \cdot b \cdot \Delta T. \quad 3.32$$

Diagramas potencial -pH calculados usando este método han sido exclusivamente usados hasta la fecha por los metalurgistas rusos.

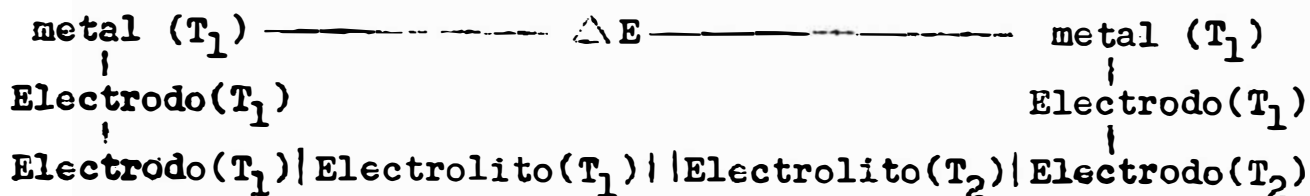
3.1.3. Método de Bethune. - Este tercer método está basado en el cálculo de la variación del potencial estándar  $E^\circ(T)$  de acuerdo

$$a: \Delta E^\circ(T) = \frac{\Delta \Delta G^\circ(T)}{nF} = \frac{\Delta G^\circ(T)}{nF} \quad 3.33$$

Si la celda seleccionada es de tal forma que uno de sus componentes es el electrodo estándar de hidrógeno, entonces

$\Delta E^\circ(T) = E^\circ(T)$ . Pethune y colaborados (36,37) han demostrado que si el ciclo

térmico es establecido de la siguiente forma:



en el cual  $T_1$  es fijo y  $T_2$  varía, si el electrodo de la izquierda es el electrodo de referencia, entonces el potencial de la derecha es :

$$E^\circ(T) = E^\circ(298) + (dE/dT)_{th} \cdot \Delta T \quad 3.34$$

Ellos han obtenido una expresión aproximada para el valor del coeficiente térmico  $(dE/dT)_{th}$  de acuerdo a:

$$(dE/dT)_{th} = \Delta S^\circ/nF \quad 3.35$$

Esta suposición puede ser fácilmente demostrada que es equivalente a asumir  $\Delta \bar{C}_p^\circ = 0$  para la reacción dada en la ecuación 3.35

$\Delta S^\circ$  es la variación en entropía para la reacción (en ausencia de un gradiente de temperatura) después de convertir las entropías de las especies iónicas, participantes en la reacción, a la escala absoluta de

$$\bar{S}_{dB}^\circ = S^\circ - ZA \quad 3.36$$

donde  $\bar{S}_{dB}^\circ$  es la entropía iónica en la esca

la absoluta de Bethune,  $Z$  es la carga iónica incluyendo su signo, y  $A$  que es una constante para la cual Bethune considera  $-4.48 E^\circ(T)$  puede finalmente ser transformado en  $\Delta G^\circ(T)$  por medio de la ecuación 3.33

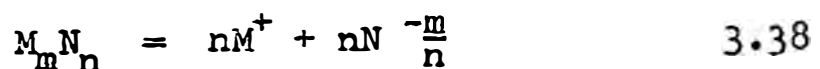
3.1.4. Método de Helgeson.- Este cuarto método de cálculo de  $\Delta G^\circ(T)$  es una aproximación teórica desarrollada por Helgeson<sup>(38)</sup>. Este ha sido basado en que un ciclo isotérmico ha sido dividido en dos partes: (1) electrostático, y (2) no electrostático. La contribución de cada parte a el ciclo fué luego calculada antes de ser sumadas las dos partes para obtener la entropía total de reacción  $\Delta S^\circ(T)$  como función de la temperatura para la disociación de el complejo iónico en sus componentes. La substitución de  $\Delta S^\circ(T)$  en las ecuaciones termodinámicas normales resultaron en ecuaciones que se pueden usar a fin de determinar  $\Delta G^\circ(T)$ ,  $\text{Log } K(T)$  y  $\Delta \bar{C}_p^\circ$ . Desafortunadamente estas ecuaciones son bastante complejas. Sin embargo, bajo ciertas condiciones ellas pueden ser aproximadas como a continuación se indica:

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ(T_1) - \Delta S^\circ(T_1) \times (T_1 - (\theta/w))$$

$$[1 - \exp \{ \exp (b+aT) - c + T/\theta \} ] \quad 3.37$$

donde  $a = 0.01875$ ,  $b = -12.74$ ,  $c = \exp (b+a T_1) = 7.84 \times 10^{-4}$  a  $25^\circ \text{C}$ ,  $\theta = 219$ ,  $w = 1 + ac = 1.00322$ . Siempre y cuando  $\Delta H^\circ(T_1)$  y  $\Delta S^\circ(T_1)$  sean negativas, la ecuación suministra resultados bastante cercanos a los valores experimentales hasta los  $200^\circ \text{C}$ . Los resultados no son muy buenos si  $\Delta H^\circ(T_1)$  es positivo y son aún peores si  $\Delta S^\circ(T_1)$  es también positivo. No obstante, para sistemas donde ambos,  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ , son negativos es sorprendente que el método no haya sido aplicado para calcular diagramas potencial-pH, en consideración de sus evidentes ventajas sobre otros métodos ya que no es requerido estimar  $\Delta C_p^\circ$ .

3.1.5. Método del Producto de Solubilidad.- Este método permite calcular la energía libre de formación de Gibbs en iones a partir de resultados experimentales de solubilidad. La solubilidad de una sustancia es su concentración en una solución saturada. Consideremos el caso general:



donde m y n son los coeficientes estequiométricos. La siguiente expresión puede ser fácilmente demostrada (a partir de la definición de la constante de equilibrio) para esta reacción:

$$\log(a_{M^+})^m (a_{N^-})^n = - \frac{m \mu_M^\circ(T) + n \mu_N^\circ(T) - \mu_{mM_nN}^\circ(T)}{2.303 RT} \quad 3.39$$

Si las actividades iónicas pueden ser asumidas iguales a las concentraciones iónicas, entonces el término de la izquierda de la ecuación 3.39 es el ~~logaritmo~~ logaritmo del producto de solubilidad. La ecuación 3.39 ha sido usada frecuentemente para obtener datos termodinámicos. Extensivas tablas de solubilidad han sido compiladas por Seidell y Linke<sup>(39)</sup> y Levin y colaboradores<sup>(40)</sup>. La ecuación 3.39 puede ser aplicada teniendo en cuenta las siguientes restricciones:

(1) Las sales disueltas deben estar completamente disociadas; y (2) los coeficientes de actividad de los iones deben ser considerados como la unidad.

Para el caso de sales insolubles es -



tas restricciones son generalmente ciertas; sin embargo, no todas las sales son insolubles sobre el total rango de temperatura considerado, además los coeficientes de actividad para el caso de soluciones saturadas a diferentes temperaturas deben ser obtenidos. Desafortunadamente, datos para los coeficientes de actividad a temperaturas mayores de 298° K son muy limitados. - Los datos existentes frecuentemente no son aplicables a soluciones saturadas o son sales cuyas energía libre de Gibbs son bien conocidas.

### 3.2. Comparación de Datos Determinados Experimentalmente con Valores Calculados, Usando los Diferentes Métodos Propuestos.

Es evidentemente muy útil probar la validez de los diferentes métodos propuestos. Muy poco trabajo ha sido hecho en este campo, con el fin de comparar los méritos de cada uno.

Un estudio comparativo de los valores de  $\Delta G^\circ(T)$  para la reacción  $\text{HSO}_4^- = \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ , calculados usando cinco diferentes métodos y valores experimentalmente determinados y reportados por Clark<sup>(25)</sup>, son mostrados en la tabla 3.4. La entropía absoluta de Bethune para el ión hidrógeno fué usada en los cálculos de Bethune y el valor -

TABLA 3.4

Comparación de Valores de  $\Delta G^{\circ}(T)$  Determinados Experimentalmente para la reacción  $\text{HSO}_4^- = \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$  con Cifras Calculadas por los Diferentes Métodos Propuestos (Cal/mole).

Temp	Experiment	Criss y Cobble	van't Hoff	Bethune	Khodakovskiy	Helgeson
60	3690	3770	3660	3660	3770	3730
100	5210	5290	4720	4720	5240	5120
150	7150	7290	6060	6060	7500	7280
200	9720	10030	7390	7390	10220	10110
250	12670	13150	8730	8731	13400	14047
300	15740	17350	10070	10060	17040	20300

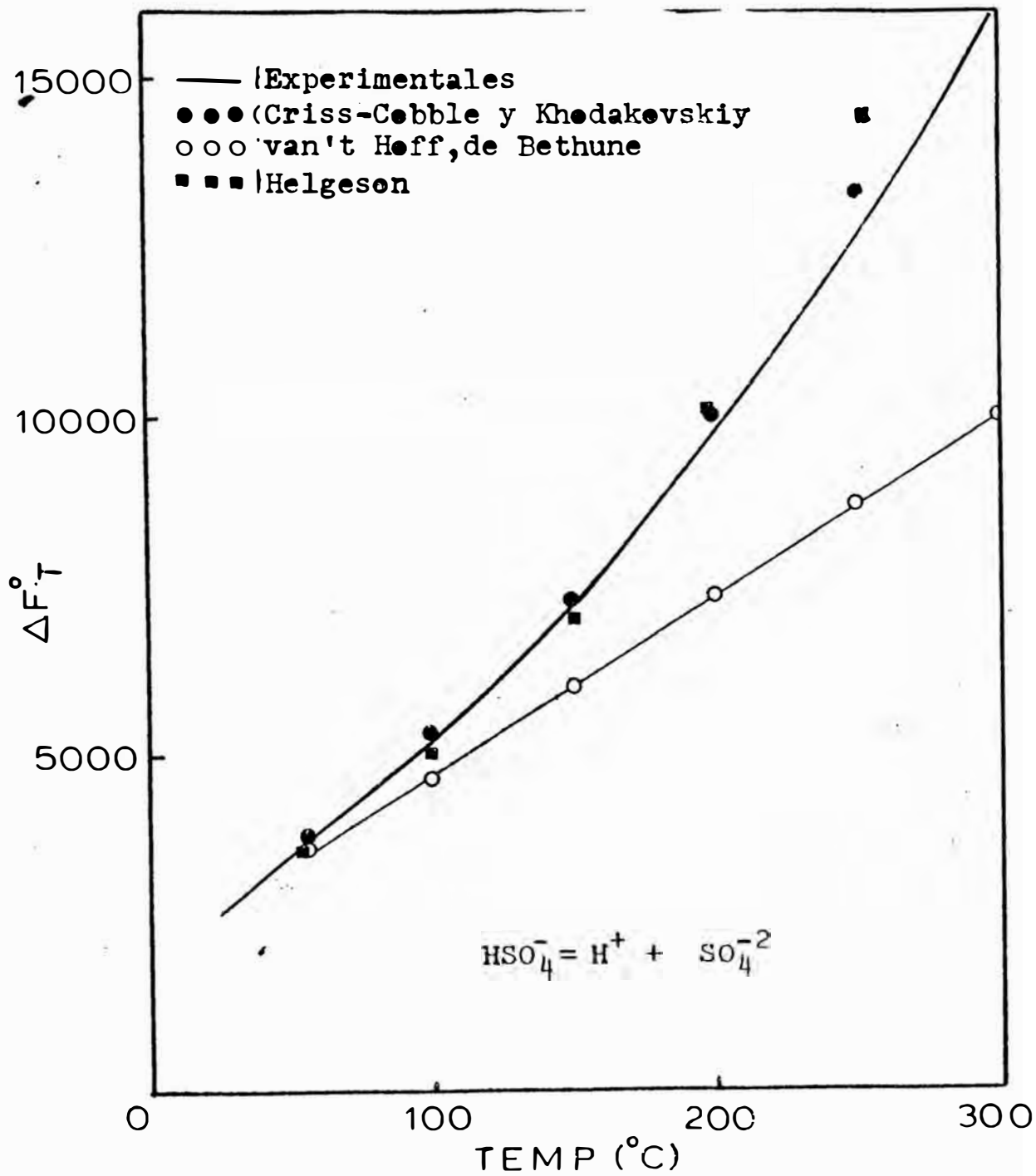


FIG. 3.1 COMPARACION DE VALORES OBTENIDOS EXPERIMENTALMENTE DE  $\Delta G^{\circ}(T)$  CON VALORES CALCULADOS MEDIANTE DIFERENTES METODOS.

reportado por Criss y Cobble fué usado en los cálculos de Criss y Cobble. Los valores estimados -- por este último método caen bastante cerca de la curva experimental y sugieren que el uso de este método es bastante razonable para calcular valores de  $\Delta G^\circ(T)$  o  $K(T)$  para reacciones electroquímicas en soluciones acuosas a elevadas temperaturas. Los valores calculados usando la ecuación de Van't Hoff son iguales a los valores obtenidos por el método de Bethune, confirmándose que ambos métodos son equivalentes. También estos dos métodos muestran la mayor desviación de los datos experimentales. Los métodos de Khodakovskiy y Criss y Cobble dan resultados bastante razonables y aparentemente ambos pueden ser empleados para determinar la energía libre de Gibbs hasta los  $300^\circ \text{C}$ . El método de Helgeson da resultados razonables -- hasta los  $200^\circ \text{C}$ ; pero para temperaturas mayores de los  $250^\circ \text{C}$ , el método muestra mucho error (hasta 29% a los  $300^\circ \text{C}$ ). Ejemplos de cálculo de equilibrio a elevadas temperaturas usando los cinco diferentes métodos son presentados en el apéndice I.

### 3.3. Coefficientes de Actividad

Los coeficientes de actividad suministran una medida de la desviación que sufren las soluciones reales, de lo ideal. En soluciones muy diluidas el principal efecto es el de atracción interiónica y la ecuación derivada por Debye-Huckel puede ser aplicada (para soluciones de resistencia iónica menor que 0.001 molar)

$$-\log \gamma_i = \frac{AZ_i^2 I^{1/2}}{1+a_i^0 B I^{1/2}} \quad 3.40$$

donde  $Z_i$  es la carga de un determinado ión  $i$ , e  $I$  es la resistencia iónica.  $I$  es definido por la siguiente expresión

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2 \quad 3.41$$

donde  $m_i$  es la concentración del ión  $i$ ,  $A$  y  $B$  son constantes que son función de la temperatura y del solvente, y  $a_i^0$  es el "diámetro efectivo" del ión en solución. Los valores de  $A$  y  $B$  para el agua, como solvente, hasta temperaturas de 60° C han sido compiladas por Garrels y Christ<sup>(41)</sup>, ellos también han tabulado cifras de  $a_i^0$  para muchos iones.

Para resistencias iónicas hasta de 0.5 molar la siguiente expresión empírica propuesta por Davies<sup>(44)</sup> puede ser utilizada:

$$-\log \gamma_i = AZ^2 \left( \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0.2 I \right) \quad 3.42$$

En soluciones más concentradas el método de la "sal media" también descrita en detalle por Garrels y Christ, puede ser de mayor aplicación.

Para esta tesis, en lugar de usar valores experimentales para los coeficientes medios de actividad para sales disueltas, los cuales muchas veces no son fácilmente disponibles en la literatura técnica, la siguiente fórmula empírica, válida hasta una resistencia iónica de seis (y para 25°C) fué utilizada<sup>(42)</sup>;

$$\log \gamma_i^{\pm} = \frac{-0.511 |Z_+ Z_-| I^{1/2} (0.06 + 0.6B) |Z_+ Z_-| I}{1 + \rho I^{1/2} (1 + \frac{1.5}{|Z_+ Z_-|} I)^2} + BI \quad 3.43$$

Los valores de B con  $\rho$  ( $\rho$  es una constante en la ecuación de Debye-Huckel y está relacionada a la distancia mínima de los iones en solución y es numéricamente igual a  $1.0 \text{ kg}^{1/2} \text{ mole}^{-1/2}$ ) igual a uno ha sido tabulada en la referencia 42. Para el caso del anión  $\text{HSO}_4^-$  la siguiente expresión también usada por Kwok y Robins<sup>(43)</sup> ha sido utilizada

$$-\log \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{SO}_4}}{\gamma_{\text{HSO}_4^-}} = \frac{2.22 I^{1/2}}{1 + 0.555 I^{1/2}} \quad 3.44$$

para coeficientes de actividad de Amonia en agua a 25° C la siguiente expresión tomada de Putler<sup>(14)</sup> fué seguida:

$$\log \gamma'_{\text{HN}_3} = 0.12 I \quad 3.45$$

Los coeficientes de actividad cambian apreciablemente con la temperatura, y varios métodos han sido desarrollados para su estimación. En esta tesis, la ecuación sugerida por Cobble<sup>(30)</sup> fué utilizada:

$$\log \gamma_{\pm}^{T_1} = \log \gamma_{\pm}^{T_0} - \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} (A_{\gamma}^{T_1} - A_{\gamma}^{T_0}) \quad 3.46$$

donde  $\gamma_{\pm}^{T_1}$  y  $\gamma_{\pm}^{T_0}$  son los coeficientes medios de actividad a  $T_1$  o  $T_0$  °C, respectivamente. Así, si  $\gamma_{\pm}^{25}$  es conocida,  $\gamma_{\pm}^{T_1}$  puede ser estimada hasta los 250° C. El término  $A_{\gamma}^{T_1}$  es considerado como el parámetro más dependiente en la temperatura y ha sido tabulado por Cobble sobre el rango de temperaturas de 25-250° C.

Los coeficientes de Actividad también varían con la presión. Cobble ha mostrado que un cambio en la presión hasta de <85 atm (presión que es equivalente a la presión de vapor de saturación - para temperaturas no mayores de 300° C) afectan  $\gamma$  en 1%; y por tanto el efecto de la presión en los coeficientes de actividad pueden ser despreciados hasta los 300° C.

## CAPITULO IV

Este capítulo está relacionado con el planteamiento y solución de las ecuaciones que describen el equilibrio en soluciones iónicas.

Desde que el agua destilada tiene que ser usada en la preparación de soluciones, en la parte experimental de esta tesis, fué necesario comprender su comportamiento en equilibrio cuando es expuesta a la atmósfera. Este punto es cubierto en la segunda parte de este capítulo.

La solución de este tipo de problemas de equilibrio -- permite la evaluación de la distribución de especies en un sistema dado. La formulación, con la excepción de la condición de electroneutralidad, es esencialmente similar al tratamiento de sistemas no electrolíticos donde las ecuaciones (balances molar o de masas) que expresan conservación de los componentes, y las constantes de equilibrio que relacionan las actividades de las especies, pueden ser planteadas para un sistema dado. Desde que datos experimentales para los coeficientes de actividad <sup>no son</sup> fácilmente accesibles, métodos para su estimación son esenciales para el éxito de esta técnica. Este método ha sido aplicado al sistema  $\text{Ni-NH}_3\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  para estimar la distribución de especies en equilibrio y por tanto calcular el pH del sistema evaluado.



#### 4.1. Enfoque del Problema

La resolución, de un problema dado de equilibrio, consiste de un determinado número de etapas.

(1) Todas las especies posibles, presentes - en el sistema deben ser establecidas y las ecuaciones químicas que representen equilibrio, independientes entre si, deben ser formuladas.

(2) Las constantes de equilibrio que relacionan las actividades de las diferentes especies -- presentes deben ser obtenidas. Además los coeficientes de actividad relacionando actividades y concentraciones de las especies deben ser obtenidas o estimadas mediante métodos confiables.

(3) Balance de Moles (o masa) deben ser formulados para los componentes químicos presentes. Generalmente las concentraciones analíticas de estos componentes es conocida sea mediante análisis químico o a partir de la composición inicial del sistema.

(4) Balance de carga expresando electroneutralidad del sistema debe ser establecido.

(5) En general, el sistema de  $n$  ecuaciones - independientes debe también contener  $n$  incógnitas. Frecuentemente las ecuaciones resultantes que deben ser resueltas son no lineales y una técnica nú

mérica iterativa es requerida, También en lo posible, reducción de las ecuaciones a ser resueltas numéricamente, debe ser examinado.

#### 4.2. Mediciones y Cálculo del pH del Agua Destilada

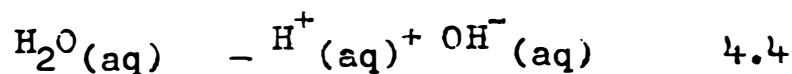
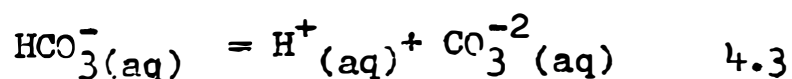
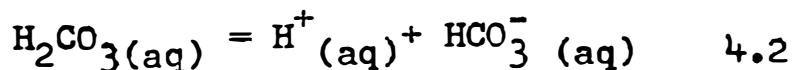
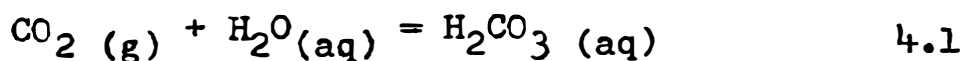
La condición de neutralidad del agua (definida por la igual concentración de iones  $H^+$  y iones  $OH^-$ ) resulta en que el pH del agua pura, a  $25^\circ C$ , deba ser igual a 7; pero en la práctica el agua destilada es reportada ser ligeramente ácida (menor que 7). Desde que el agua destilada tiene que ser usada para preparar las soluciones de prueba cuyos pH deben ser medidos (tanto a temperatura ambiente como a elevadas temperaturas) en la parte experimental del presente trabajo (capítulo 6), fué propuesto investigar las razones y posibles efectos de este menor que normal pH observado en el agua destilada.

Hay diferentes efectos los cuales pueden participar en este comportamiento:

(1) Debido a la gran diferencia en resistencia entre la solución buffer para calibrar el medidor de pH (pH 7 ó 6) y el agua destilada. Una solución buffer del National Bureau of Standards tiene una resistencia iónica de 0.10, en tanto que el agua destilada tiene una resistencia iónica

de aproximadamente  $10^{-6}$ . Muchos medidores de pH tienen una pequeña fuente de corriente fluyente; de este modo, una gran resistencia ohmica puede generarse entre el electrodo de vidrio y el electrodo de referencia sumergidos en el agua destilada. Este efecto puede reflejarse como unidades de pH en la escala del medidor. Sin embargo, la impedancia de entrada, específicamente del medidor de pH usado en el transcurso de la presente investigación, es del orden de los  $10^{12}$  ohms por voltio, por lo tanto esta fuente de error es eliminada.

(2) Otro efecto el cual debe ser analizado es la saturación del agua destilada con  $\text{CO}_2$ . Observaciones han demostrado que el agua puede disolver el  $\text{CO}_2$  gaseoso en cantidades cercanas al equilibrio con la presión parcial de  $\text{CO}_2$  en el aire. El  $\text{CO}_2$  contenido en la atmósfera se disuelve en agua y las siguientes 4 reacciones en equilibrio deben ser consideradas:



Los valores numéricos de las constantes de equilibrio a 25° C son:

$$\frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{P_{\text{CO}_2}} = K_1 = 10^{-1.47} \quad 4.5$$

$$\frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = K_2 = 10^{-6.40} \quad 4.6$$

$$\frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} = K_3 = 10^{-10.30} \quad 4.7$$

$$\frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = K_4 = 10^{-14.00} \quad 4.8$$

En este sistema las especies de importancia son el  $\text{CO}_2(\text{g})$ ;  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ ;  $\text{H}^+(\text{aq})$ ;  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ ;  $\text{OH}^-(\text{aq})$ ; y  $\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ . La actividad del agua puede ser considerada como la unidad; ya que la solución puede ser considerada como diluída.

Para la condición de electroneutralidad (la suma de las cargas negativas de los iones debe exactamente balancear la suma de las cargas positivas de los cationes). La siguiente ecuación puede ser planteada:

$$\{\text{H}^+\} = \{\text{HCO}_3^-\} + \{\text{OH}^-\} + 2 \{\text{CO}_3^{2-}\} \quad 4.9$$

La presión del  $\text{CO}_2$  en la atmósfera es  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$  atm., ya que esta presión es la que está en equilibrio con el agua destilada. Por tanto, cinco ecuaciones y cinco incógnitas describen al sistema, pero ya que las ecuaciones 4.5-4.8 están escritas en términos de las actividades y la ecuación 4.9 en término de molaridad, una solución al problema es únicamente válida si todos los coeficientes de actividad son asumidos ser la unidad, por ejemplo  $\{H^+\} = a_{H^+}$  etc. El sistema puede ser, por tanto, reducido a la siguiente ecuación cúbica

$$\{H\}^3 - (C_1 + C_3) \{H^+\} - 2C_1C_2 = 0 \quad 4.10$$

donde los valores de las constantes, arriba incluidas son:

$$C_1 = K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \times K_{\text{CO}_2} \times P_{\text{CO}_2} = 10^{-11.37}$$

$$C_2 = K_{\text{HCO}_3^-} = 10^{-10.30}$$

$$C_3 = K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14.00}$$

un método de solución a esta ecuación es por el método de Newton<sup>(45)</sup>. El programa de computadora, escrito en lenguaje básico, es incluido en el apéndice II, y el resultado es:

$$\begin{aligned}
\{H^+\} &= 2.068 \times 10^{-6} \\
\{HCO_3^-\} &= 2.063 \times 10^{-6} \\
\{CO_3^{2-}\} &= 5.000 \times 10^{-11} \\
\{OH^-\} &= 4.836 \times 10^{-9} \\
\text{pH} &= 5.6845
\end{aligned}$$

$$\text{Resistencia Iónica} = 2.0679 \times 10^{-6}$$

Consideremos ahora el error involucrado en asumir  $\gamma_i = 1$ , lo siguiente puede ser notado: La resistencia iónica de la solución es  $2.07 \times 10^{-6}$  y este valor está claramente en el rango, donde el método de Debye-Hückel puede ser utilizado, el cual da los siguientes coeficientes de actividad:  $\gamma_{H^+} = \gamma_{OH^-} = \gamma_{HCO_3^-} = 0.998$  y para  $\gamma_{CO_3^{2-}} = 0.993$ . Estos coeficientes son lo suficientemente cercanos a la unidad de forma tal que el error resultante de desprestigiar estos es muy pequeño; pero, de todos modos el problema fue resuelto de nuevo considerando estos coeficientes. Su inclusión no afecta los resultados al menos hasta dos lugares decimales (el medidor de pH usado, lee valores de pH únicamente hasta dos lugares decimales). Estos valores teóricos concuerdan bastante bien con el valor experimental de 5.69 y por tanto el argumento planteado puede ser usado en explicar la acidez del agua destilada.

#### 4.3. Predicción de los Valores del pH y Distribución de Especies en el Sistema Ni-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O a Temperatura Ambiente (25° C)

Una sal constituida de una base debil y una acides fuerte, tal como el sulfato de niquel, produce una solución de pH ácido cuando es disuelta en agua; ya que los cationes de la base debil reaccionan con las moléculas de agua para producir moles de la base debil y protones que le dan el carácter ácido a las soluciones.

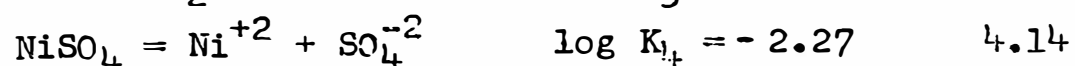
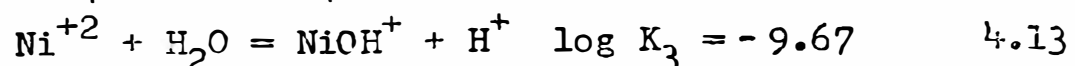
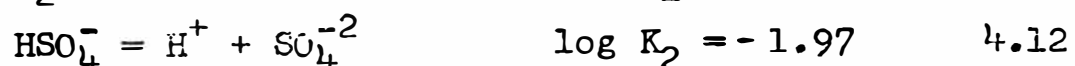
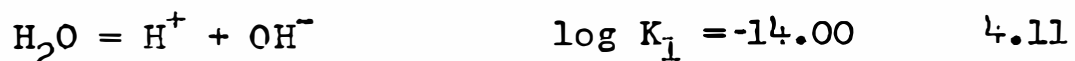
Para calcular el pH de la solución salina es necesario tener en cuenta todas las relaciones posibles, las cuales son:

(1) Las ecuaciones de actividad/constantes de equilibrio.

(2) La expresión de neutralidad eléctrica de la solución.

(3) Balances de masa, que expresan conservación de las sustancias añadidas a la solución.

En el caso particular de la disolución del sulfato de niquel, a 25° C, en agua las siguientes reacciones toman lugar:



Las expresiones de equilibrio que deben ser satisfechas son:

$$\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{OH^-} \cdot \{H^+\} \cdot \{OH^-\} = K_1 \quad 4.15$$

$$\frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{SO_4^{-2}}}{\gamma_{HSO_4^-}} \cdot \frac{\{H^+\} \cdot \{SO_4^{-2}\}}{\{HSO_4^-\}} = K_2 \quad 4.16$$

$$\frac{\gamma_{NiOH^+} \cdot \gamma_{H^+}}{\gamma_{Ni^{+2}}} \cdot \frac{\{NiOH^+\} \cdot \{H^+\}}{\{Ni^{+2}\}} = K_3 \quad 4.17$$

$$\frac{\gamma_{Ni^{+2}} \cdot \gamma_{SO_4^{-2}}}{\gamma_{NiSO_4}} \cdot \frac{\{Ni^{+2}\} \cdot \{SO_4^{-2}\}}{\{NiSO_4\}} = K_4 \quad 4.18$$

La condición de neutralidad eléctrica de solución, requiere que:

$$2\{Ni^{+2}\} + \{H^+\} + \{NiOH^+\} = 2\{SO_4^{-2}\} + \{OH^-\} + \{HSO_4^-\} \quad 4.19$$

y para la conservación del NiSO añadido:

$$\text{Niquel total} = N = \{Ni^{+2}\} + \{NiOH^+\} + \{NiSO_4\} \quad 4.20$$

$$\text{Sulfato total} = N = \{SO_4^{-2}\} + \{HSO_4^-\} + \{NiSO_4\} \quad 4.21$$

Para el cálculo de los coeficientes de actividad, la resistencia iónica debe ser estimada; - por tanto un cálculo aproximado puede ser realizado. Asumiendo que todos los coeficientes de actividad son iguales a la unidad, el sistema puede ser reducido a las siguientes 3 ecuaciones:



$$2\{Ni^{+2}\} + \{H^+\} + K_3 \frac{\{Ni^{+2}\}}{\{H^+\}} - 2\{SO_4^{-2}\} \frac{K_1}{\{H^+\}} - \frac{\{H^+\}\{SO_4^{-2}\}}{K_2} = 0 \quad 4.22$$

$$\{Ni^{+2}\} + K_3 \frac{\{Ni^{+2}\}}{\{H^+\}} + \frac{\{Ni^{+2}\}\{SO_4^{-2}\}}{K_4} - N = 0 \quad 4.23$$

$$\{SO_4^{-2}\} + \frac{\{H^+\}\{SO_4^{-2}\}}{K_2} + \frac{\{Ni^{+2}\}\{SO_4^{-2}\}}{K_4} - N = 0 \quad 4.24$$

Estas tres ecuaciones pueden aún ser reducidas a una, pero la expresión se vuelve muy compleja. Este sistema de tres ecuaciones, puede ser resuelto usando la técnica de Newton-Raphson. Las derivadas, de las tres ecuaciones con respecto a cada una de las incógnitas, necesarias para aplicar el esquema de Newton-Raphson y el programa de computadoras, escrito, en lenguaje básico son mostrados en el apéndice III. Con estos valores preliminares de las concentraciones, la resistencia iónica y los coeficientes de actividad pueden ser calculados y usando estas cifras, las constantes de concentración-equilibrio fueron determinadas (por ejemplo:  $K_1^0 = K_1 / (\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{OH^-})$ , etc). Finalmente el sistema fue calculado otra vez usando los nuevos valores de  $K_1^0$ .

La tabla 4.1 muestra los valores de coeficientes de actividad calculados, la distribución de especies para este sistema y los valores predichos de pH asumiendo que los coeficientes de actividad son unitarios y también usando los estimados. Puede verse que la cantidad de  $\text{NiSO}_4$  que permanece sin disociar es bastante alta, comparada con las concentraciones de las especies iónicas en equilibrio, manteniéndose de este modo, la resistencia iónica a niveles relativamente bajos, aún cuando la concentración total de Ni es tan alta como uno molar. Valores experimentales de pH, medidos, concuerdan bastante bien con los predichos, y también son mostrados en la tabla 4.1 para poderlos comparar.

La disolución de  $\text{CO}_2$  fué considerada en el sistema  $\text{Ni-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ . El sistema de ecuaciones a ser resueltas se vuelve bastante complejo. Sin embargo, su resolución resulta en valores de pH bastante cercanos a los valores predichos sin incluir las reacciones de disolución del  $\text{CO}_2$ . De este modo se puede concluir que el efecto de la disolución del  $\text{CO}_2$  en el pH es bastante pequeño y es preferiblemente controlado por la presencia de otras especies predominantes en el sistema acuoso.

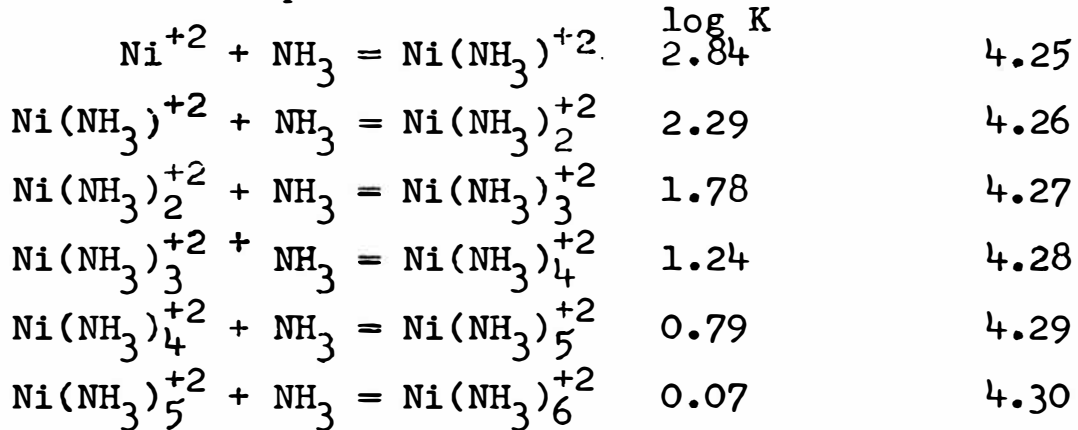
TABLA 4.1

Coeficientes de Actividad y Distribución de Especies a Temperatura Ambiente para el Sistema Ni - SO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O

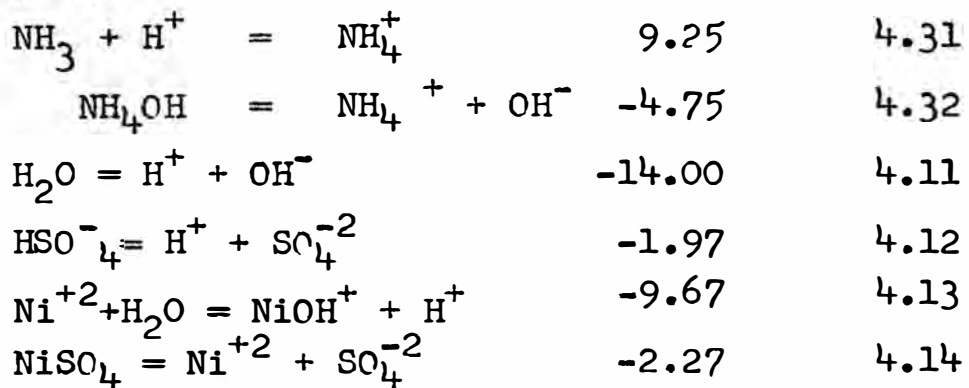
Niquel, conc molar	1.0	0.5	0.1
<b>Coeficiente de Actividades</b>			
$\gamma_{\text{SO}_4^{-2}}$	0.1890	0.2305	0.3468
$\gamma_{\text{H}^+}$	0.8457	0.8322	0.8354
$\gamma_{\text{NiSO}_4}$	0.2095	0.2482	0.3584
$\gamma_{\text{Ni}^{+2}}$	0.2323	0.2673	0.3705
$\gamma_{\text{HSO}_4^-}$	1.3027	1.1838	1.0284
$\gamma_{\text{NiOH}^+}$	0.7104	0.7296	0.7841
<b>Resistencia Iónica</b>	0.2826	0.1968	0.0826
<b>Distribución de Especies</b>			
Ni <sup>+2</sup>	0.1432	0.0909	0.0311
H <sup>+</sup>	2.409 E-6	2.149 E-6	1.598 E-6
SO <sub>4</sub> Ni	0.8568	0.4091	0.0689
NiOH <sup>+</sup>	6.355 E-6	5.097 E-6	2.895 E-6
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0.1432	0.0909	0.0311
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3.952 E-6	2.955 E-6	1.306 E-6
OH <sup>-</sup>	5.810 E-6	6.728 E-9	8.962 E-9
pH Predecido ( $\gamma_1 = 1$ )	5.85	5.86	5.91
pH Predecido ( $\gamma_1 \neq 1$ )	5.69	5.75	5.87
pH Medido	5.86	5.98	6.08

4.4. Predicción de Valores de pH y Distribución de Especies en el Sistema Ni-NH<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O a Temperatura Ambiente

La adición de Amonio a soluciones que contienen iones de niquel resultan en la formación de aminas de niquel como a continuación se indica:



Además el equilibrio entre la amonia y el ión amonium tiene que ser considerado igualmente que las ecuaciones previamente estudiadas en el sistema Ni-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O (4.11.-4.14)



A cada una de las reacciones arriba enumeradas corresponde una constante de equilibrio. Si la actividad del agua es considerada como la unidad (aún cuando la solución no sea muy diluida) re

suelta en un sistema de dieciseis incognitas y doce ecuaciones/adicionales son obtenidas a partir de la concentración total molal del sulfato, ni - quel y amonia en el sistema y de la condición de neutralidad de la solución electrolítica. Usando las mismas suposiciones que fueron utilizadas en el sistema Ni-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O (por ejemplo Ni<sup>+2</sup> = a<sub>Ni<sup>+2</sup></sub> etc) las dieciseis ecuaciones pueden ser reducidas a cuatro ecuaciones no lineales. Las ecuaciones resultantes, lo mismo que las derivadas respectivas a ser usadas en el esquema de Newton-Raphson para su solución y el programa de computadora escrito en básico, son presentados en el apéndice IV. Desde que datos para coeficientes de actividad no son facilmente accesibles para el níquel y las amias, fué asumido que  $\gamma_{Ni^{+2}} = \gamma_{Ni(NH_3)^{+2}}$ , y los demás complejos iónicos fueron estimados por el "Método de la Sal Media". La tabla 4.2 muestra -- los coeficientes de actividad, las constantes de concentración-equilibrio y los valores de pH estimados.

Con el objeto de probar las ecuaciones pro - puestas, que describen el sistema en equilibrio, una serie de soluciones acuosas fueron preparadas manteniéndose la relación molar del (NH<sub>4</sub>) SO<sub>4</sub> a

$\text{NiSO}_4$  constante e igual a cuatro. La relación molar del amonio (del hidróxido de amonio) a la concentración de níquel fué también mantenida constante e igual a dos. La concentración total de níquel fué entonces variada entre 0.01 M y 0.1 M. El pH predecido para estas soluciones son comparados con los valores medidos y estos resultados son presentados en forma tabulada en la tabla 4.2. La comparación es mostrada en la figura 4.1. Los resultados concuerdan muy bien, y muestran la misma tendencia a medida que el níquel total es incrementado.

TABLA 4.2

Coeficientes de Actividad y Distribución de Especies a Temperatura Ambiente para el Sistema  $\text{N1} - \text{NH}_3 - \text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

N1 Tot	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10
$\text{NH}_4$ Tot	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
$\text{SO}_4$ Tot	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
Resist. Iónica	0.142	0.286	0.576	0.867	1.158	1.448
Coef. de Activ.						
$\gamma_{\text{SO}_4^{-2}}$	0.272	0.188	0.120	0.088	0.068	0.054
$\gamma_{\text{H}^+}$	0.829	0.847	0.927	1.040	1.183	1.357
$\gamma_{\text{N1SO}_4}$	0.41	0.31	0.27	0.23	0.20	0.18
$\gamma_{\text{N1}}$	0.618	0.512	0.607	0.603	0.589	0.596
$\gamma_{\text{HSO}_4^-}$	1.108	1.308	1.706	2.104	2.516	2.949
$\gamma_{\text{N1OH}^+}$	0.749	0.710	0.689	0.695	0.714	0.740
$\gamma_{\text{NH}_4\text{OH}}$	0.740	0.686	0.632	0.602	0.583	0.569
$\gamma_{\text{NH}_4}$	0.745	0.695	0.646	0.620	0.605	0.596
$\gamma_{\text{NH}_3}$	1.040	1.082	1.173	1.271	1.377	1.492

TABLA 4.2 (Cont)

Coeficientes de Actividad y Distribución de Especies a  
Temperatura Ambiente para el Sistema Ni-NH<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

Distribución de Especies (mol/lit)						
Ni <sup>+2</sup>	8.952 E-4	1.052 E-3	1.157 E-3	1.288 E-3	1.410 E-3	1.521 E-3
NH <sub>3</sub>	4.278 E-3	6.034 E-3	7.664 E-3	8.346 E-3	8.402 E-3	8.400 E-3
H <sup>+</sup>	9.162 E-9	1.131 E-8	1.383 E-8	1.513 E-8	1.591 E-8	1.581 E-8
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0.047	0.094	0.189	0.284	0.380	0.475
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	8.173 E-9	1.197 E-8	1.575 E-8	1.752 E-8	1.785 E-8	1.762 E-8
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.080	0.160	0.320	0.480	0.640	0.800
OH <sup>-</sup>	1.578 E-6	1.220 E-6	8.497 E-7	6.169 E-7	4.448 E-7	3.398 E-7
NiOH <sup>+</sup>	2.089 E-5	1.692 E-5	1.709 E-5	1.515 E-5	1.311 E-5	1.211 E-5
NH <sub>4</sub> OH	5.905 E-3	9.346 E-3	0.0146	0.018	0.020	0.022
Ni(NH <sub>3</sub> ) <sup>+2</sup>	2.774 E-3	4.706 E-3	7.208 E-3	9.366 E-3	0.011	0.013
Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	2.423 E-3	5.934 E-3	0.013	0.019	0.026	0.032
Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+2</sup>	6.541 E-4	2.312 E-3	6.866 E-3	0.012	0.018	0.024



Distribución de Especies (mol/lit)						
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{+2}$	5.092 E-5	2.598 E-4	1.074 E-3	2.218 E-3	3.605 E-3	5.118 E-3
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{+2}$	1.406 E-6	1.036 E-5	5.965 E-5	1.437 E-4	2.578 E-4	3.921 E-4
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{+2}$	7.402 E-9	7.868 E-7	6.310 E-7	1.774 E-6	3.513 E-6	5.724 E-6
$\text{NiSO}_4$	3.180 E-3	5.709 E-3	0.011	0.016	0.020	0.025
pH Predecido	8.09	7.98	7.85	7.76	7.68	7.63
pH Predecido	8.12	8.02	7.89	7.80	7.73	7.67
pH Medido	8.37	8.27	8.14	8.06	8.01	7.95

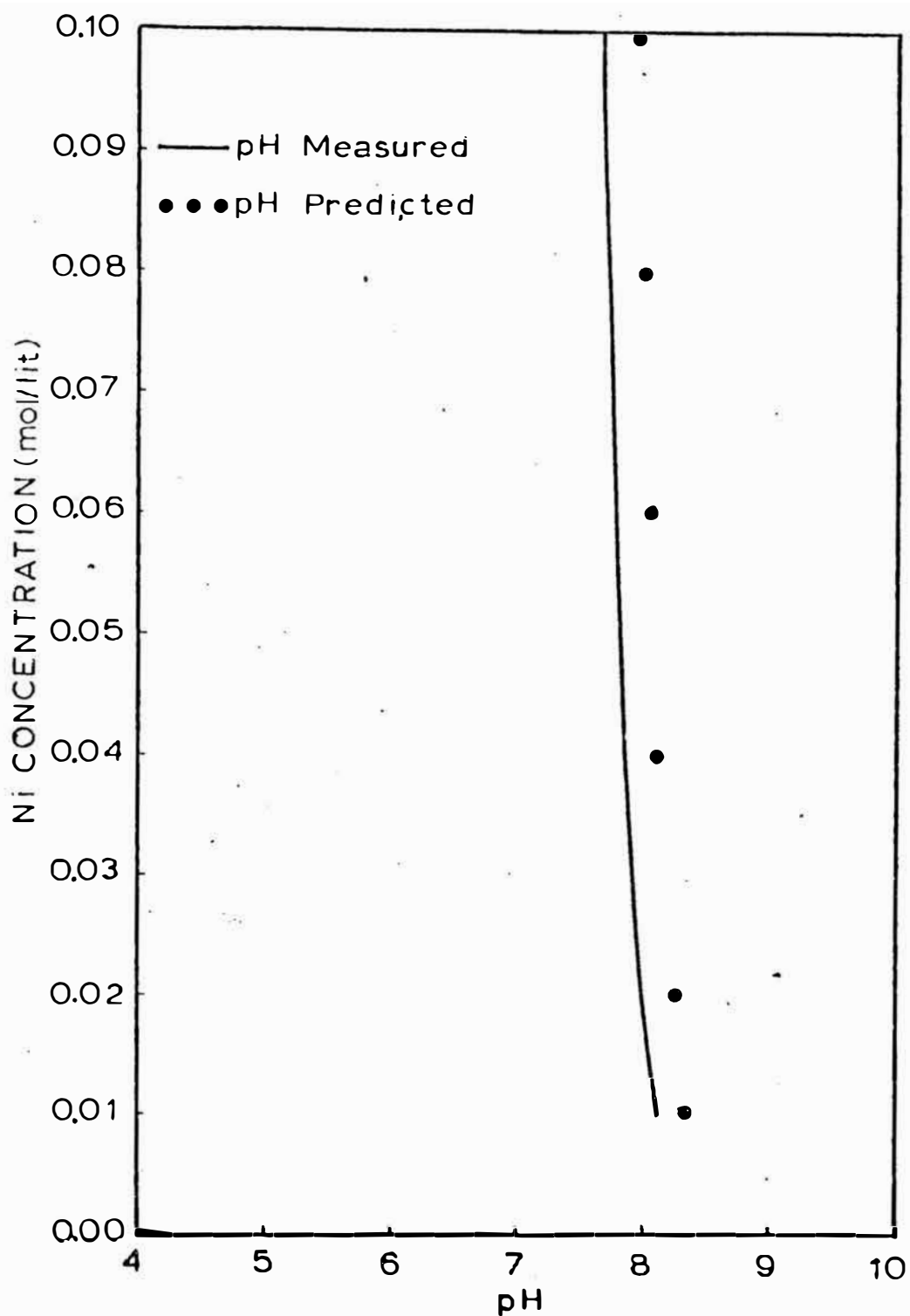


FIG. 4.1 COMPARACION DE VALORES EXPERIMENTALES DE pH CON VALORES PREDECIDOS PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE NI TOTAL A TEMPERATURA AMBIENTE (25°C)  $\text{Ni-SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$

## CAPITULO V

### ESTUDIO TERMODINAMICO DEL SISTEMA Ni-NH<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O A ELEVADAS TEMPERATURAS

---

Cifras del Log K a diferentes temperaturas para las reacciones participantes en el sistema Ni-NH<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O fueron calculados por el Principio de Correspondencia de Criss y Cobble, con excepción de las reacciones 4.11, 4.12 y 4.32, para las cuales los datos experimentales a elevadas temperaturas fueron obtenidas de la referencia 26. La tabla 5.1 muestra un listado de los datos termodinámicos a 25° C, considerados en la extrapolación. La información para las diferentes amino-complejos fueron obtenidos de la referencia 46, y para las otras especies, N.B.S. Thermodynamic Properties<sup>(47)</sup> fue usada. La tabla 5.2 muestra  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  y Log K a 25° C para la formación de complejos de níquel y las otras reacciones participantes, que fueron calculados de los valores, disponibles para los diferentes iones y compuestos, tabulados en la tabla 5.1. Las cifras del calor específico estándar, promediadas sobre los rangos de temperatura indicados, son resumidos en la tabla 5.3. Estos valores para el caso de las aminas fueron estimados considerando que ellas se comportan en forma semejante a cationes divalentes, en tanto que el calor específico del NH<sub>3</sub>(aq) fue aproximado con el del NH<sub>3</sub>(gas) (esta suposición ha sido asu

TABLA 5.1

Datos Termodinámicos Medidos para las Diferentes Especies Participantes en las Reacciones del Sistema Ni - NH<sub>3</sub> - SO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O

Especies	$\Delta G^\circ(25)$ cal/mol	$\Delta S^\circ(25)$ cal/mol-deg	$\Delta H^\circ(25)$ cal/mol	$\Delta \bar{S}(25)$ cal/mol-deg
Ni(NH <sub>3</sub> ) <sup>+2</sup>	-21130.9	-5.0	-36230	-15.00
Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	-30609.8	19.72	-59130	9.72
Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+2</sup>	-39397.9	39.04	-82950	29.04
Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+2</sup>	-47447.8	60.51	-105390	50.51
Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>+2</sup>	-54897.5	80.47	-127680	70.47
Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>+2</sup>	-61365.1	92.34	-151400	82.34
NH <sub>3</sub>	-6370.0	26.30	-19320	26.30
H <sup>+</sup>	0.	0.	0	-5.00
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-19000.0	26.97	-31740	21.97
Ni <sup>+2</sup>	-10900.0	-30.80	-12900	-40.80
H <sub>2</sub> O	-56688.0	16.71	-68315	16.71
NiOH <sup>+</sup>	-54400.0	-17.00	-68800	-22.00
NiSO <sub>4</sub>	-192000.0	-4.30	-226900	-4.30
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	-177970.0	-4.80	-217320	14.80

TABLA 5.2

Datos Termodinámicos para la Formación de los Complejos de Niquel y de Otras Reacciones Participantes en el Sistema Ni - NH<sub>3</sub> - SO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O

Reacción	$\Delta G^{\circ}(25)$ cal/mol	$\Delta H^{\circ}(25)$ cal/mol	$\Delta S^{\circ}(25)$ cal/mol-deg	log K
4.25	-3860.9	-4010	-0.5	2.84
4.26	-3108.9	-3580	-1.58	2.29
4.27	-2418.1	-4500	-6.98	1.78
4.28	-1679.9	-3120	-4.83	1.24
4.29	-1079.7	-2970	-6.34	0.79
4.30	-97.55	-4400	-14.43	0.072
4.31	-12630.0	-12420	0.67	9.25
4.13	13188.0	12415	-2.91	-9.67
4.14	3130.0	-3320	-21.70	-2.27

TABLA 5.3

Valores Promedios de las Capacidades Parciales Molares a Diferentes Rangos de Temperatura.

Especies	$\Delta C_{P25}^{60}$	$\Delta C_{P25}^{100}$	$\Delta C_{P25}^{150}$	$\Delta C_{P25}^{200}$
$N1(NH_3)^{+2}$	41	54	55	59
$N1(NH_3)^{+2}$	31	41	40	44
$N1(NH_3)_3^{+2}$	23	30	29	32
$N1(NH_3)_4^{+2}$	14	18	16	18
$N1(NH_3)_5^{+2}$	6	7	4	6
$N1(NH_3)_6^{+2}$	1.2	0.7	-2.6	-1.9
$NH_3$	8.6	8.8	9.0	9.1
$H^+$	23	31	33	35
$NH_4^+$	26	34	33	36
$N1^{+2}$	52	68	70	76
$H_2O$	18	18	18	18
$N1OH^+$	44	58	59	64
$N1SO_4$	33.2	33.4	33.7	33.9
$SO_4^{-2}$	-99	-108	-105	-114

mida por Lewis<sup>(48)</sup> en la extrapolación del Log K para la reacción  $\text{NH}_4^+ = \text{H}^+ + \text{NH}_3$ , encontrando él muy buena aproximación entre los valores extrapolados y datos experimentales reportados en la literatura). Los valores del calor específico del  $\text{NiSO}_4(\text{c})$  fueron asignados al  $\text{NiSO}_4(\text{aq})$ .

La dependencia de Log K, con la temperatura puede ser expresada en la siguiente fórmula:

$$\text{Log K} = \frac{A}{T} + B + CT$$

Los valores de Log K obtenidos para las temperaturas de 25, 60, 100, 150 y 200° C a partir del Principio de Correspondencia de Criss y Cobble fueron ajustados por el método de mínimos cuadrados a fin de optimizar los valores A, B y C que aparecen en la ecuación 5.1 (El programa de Computadora utilizado es mostrado en el apéndice V). Usando la ecuación 5.1, los valores de Log K para el rango de temperatura de 30 a 90° C, en incrementos de 10° C fueron interpolados. Los valores obtenidos, del Log K, para las diferentes reacciones, en el rango de 25-200°C, son listados en la tabla 5.4 y también presentados gráficamente en la figura 5.1.

Con el objeto de confirmar los valores estimados por el método de Criss y Cobble, las mismas reacciones fueron extrapoladas usando el método de Khodakovskiy. La relación derivada por Khodakovskiy (ecuación 3.29) fué utilizada para calcular el calor específico, a 298° K, para las diferentes especies iónicas participantes. Los valores de las cons

TABLA 5.4

Valores Calculados del Log  $K_T$  para las Reacciones del Sistema  
 N1 - NH<sub>3</sub> - SO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O Usando el Método de Criss y Cobble

Reacción Tem. °C	No.	4.25	4.26	4.27	4.28	4.29	4.30	4.31	4.32	4.11	4.12	4.13	4.12
25		2.84	2.29	1.78	1.24	0.79	0.072	9.25	-4.75	-14.00	-1.97	-9.67	-2.27
30		2.80	2.25	1.73	1.21	0.76	0.02	9.10	-4.74	-13.83	-2.05	-9.52	-2.32
40		2.69	2.16	1.62	1.12	0.68	-0.08	8.82	-4.73	-13.53	-2.18	-9.24	-2.42
50		2.60	2.07	1.51	1.03	0.61	-0.18	8.55	-4.73	-13.26	-2.30	-8.97	-2.53
60		2.50	1.98	1.41	0.97	0.54	-0.28	8.29	-4.73	-13.02	-2.43	-8.72	-2.64
70		2.41	1.89	1.31	0.87	0.47	-0.38	8.05	-4.75	-12.80	-2.57	-8.48	-2.76
80		2.32	1.81	1.21	0.80	0.40	-0.47	7.82	-4.78	-12.60	-2.70	-8.25	-2.88
90		2.22	1.72	1.11	0.73	0.33	-0.56	7.60	-4.81	-12.42	-2.84	-8.04	-3.01
100		2.13	1.64	1.01	0.67	0.26	-0.65	7.40	-4.85	-12.27	-3.05	-7.83	-3.15
150		1.68	1.22	0.56	0.30	-0.10	-1.07	6.46	-5.12	-11.64	-3.69	-6.95	-3.83
200		1.22	0.83	0.13	0.08	-0.43	-1.46	5.72	-5.47	-11.31	-4.49	-6.22	-4.63



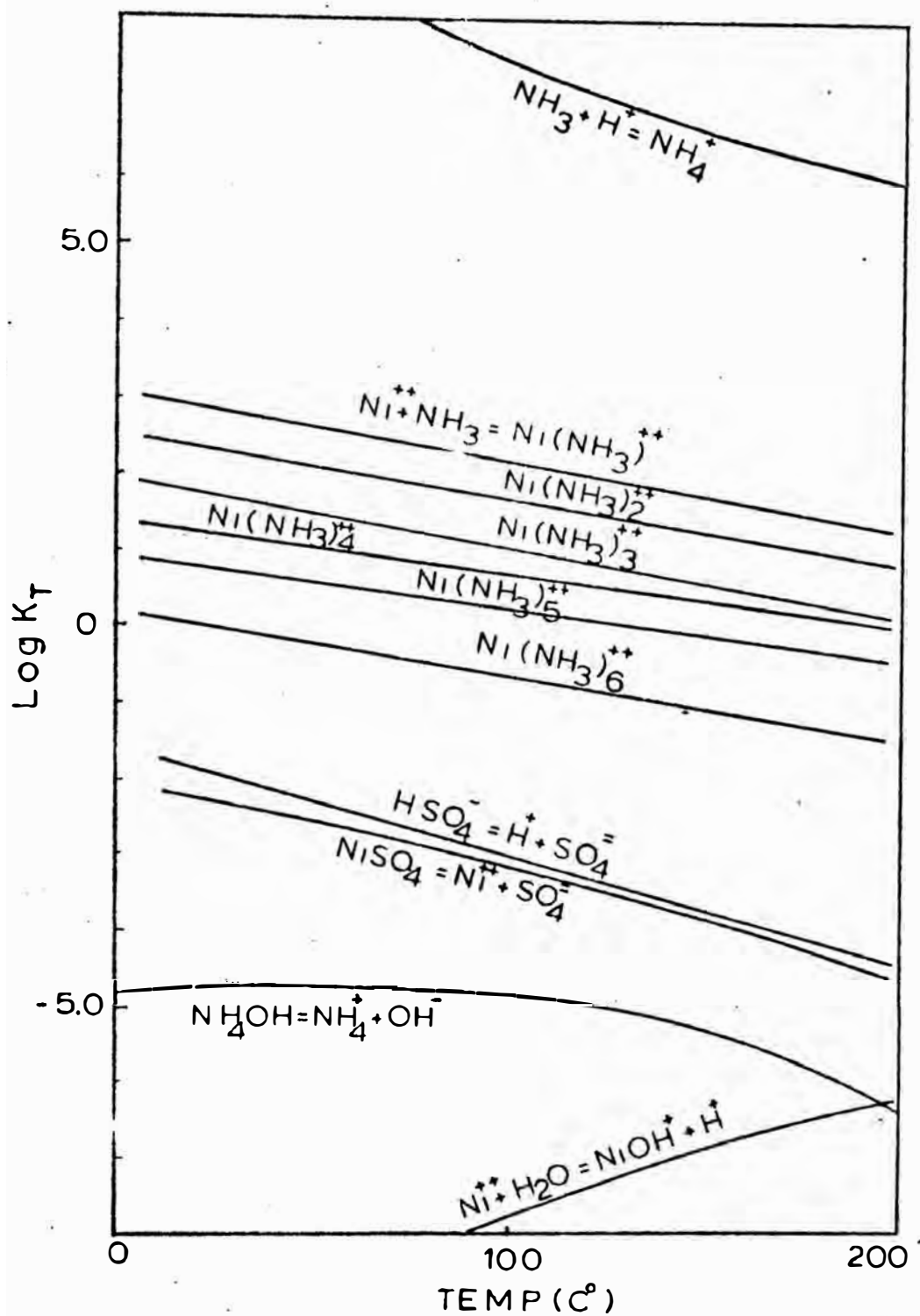


FIG. 5.1 CONSTANTES DE EQUILIBRIO PARA LAS REACCIONES DE DISOCIACION EN SOLUCIONES ACUOSAS EN FUNCION DE LA TEMPERATURA.

tantes de equilibrio calculadas según este método son resumidos en la tabla 5.5. Los dos métodos de cálculo son cuantitativamente bastante aproximados y las diferencias en términos de valores de Log K varían de reacción a reacción y con la temperatura; sin embargo para temperaturas menores de 100° C, que es el rango de interés en la parte experimental de esta tesis, las diferencias no son mayores del 5%.

Desde que el método de Criss y Cobble ha sido usado -- mas frecuentemente que cualquier otra técnica fué decidido utilizar estos valores para los cálculos posteriores.

La mayoría de las reacciones (con excepción de las reacciones 4.13 y 4.11) tienen un valor negativo de  $\Delta H^0(25)$ . Para tales reacciones, K y por tanto el grado de disociación disminuye a medida que la temperatura incrementa. Lo contrario es cierto para las reacciones 4.13 y 4.11 las cuales -- tienen un valor positivo para  $\Delta H^0(25)$ , para ambas reacciones el grado de disociación es mayor a los 200° C, que a los 25° C (ver table 5.4). Las capacidades caloríficas promedio,  $C_p^T$ , para la mayoría de las especies consideradas, con excepción de los iones  $Ni(NH_3)_6^{+2}$  y  $SO_4^{-2}$ , incrementa a medida que la temperatura aumenta. El cambio de entropia de formación de las especies, con excepción de nuevo de la de formación del ión  $Ni(NH_3)_6^{+2}$ , son relativamente pequeñas. ..

TABLA 5.5

Valores Calculados del Log  $K_T$  para las Reacciones del Sistema  
 Ni - NH<sub>3</sub> - SO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O Usando el Método de Khodakovskiy

Reacción No.	4.25	4.26	4.27	4.28	4.29	4.30	4.31	4.32	4.14
Tem. °C									
25	2.84	2.29	1.78	1.24	0.79	0.072	9.25	-9.67	-2.27
30	2.78	2.23	1.72	1.19	0.75	0.02	9.11	-9.52	-2.34
40	2.68	2.15	1.61	1.12	0.68	-0.09	8.82	-9.23	-2.44
50	2.58	2.06	1.50	1.04	0.61	-0.19	8.55	-8.96	-2.55
60	2.49	1.97	1.40	0.96	0.53	-0.29	8.29	-8.71	-2.68
70	2.39	1.88	1.29	0.88	0.46	-0.39	8.05	-8.48	-2.82
80	2.29	1.79	1.19	0.80	0.38	-0.48	7.82	-8.25	-2.97
90	2.19	1.70	1.09	0.72	0.31	-0.58	7.60	-8.04	-3.13
100	2.10	1.61	0.99	0.65	0.23	-0.67	7.39	-7.84	-3.30
150	1.61	1.17	0.51	-0.25	-0.16	-1.10	6.49	-6.96	-4.28
200	1.13	0.72	0.05	-0.16	-0.54	-1.51	5.76	-6.27	-5.41

### 5.1. Distribución de Especies y pH del Sistema Ni-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O a Elevadas Temperaturas

Mediante el uso del programa de computadora listado en el apéndice III, la distribución de especies y valores de pH fueron calculados a temperaturas fijas en el rango de 25 a 200° C estos resultados son ploteados en las figuras 5.2, 5.3 y 5.4 para tres diferentes concentraciones totales de Ni, nominalmente 0.1, 0.5 y 1.0 Molar. La variación del pH con la temperatura para las tres diferentes soluciones es mostrada en mayor detalle en la figura 5.5. De estos gráficos las siguientes conclusiones pueden ser deducidas.

1. Unicamente un pequeño porcentaje del NiSO<sub>4</sub> está disociado. A los 25° C aproximadamente el 30%, 20% y 10% es disociado para soluciones de 0.1, 0.5 y 1.0 Molar, respectivamente. A medida que la temperatura incrementa el grado de disociación disminuye, mostrando prácticamente muy poca disociación a los 200° C en todos los casos.

2. A medida que incrementa la temperatura, el níquel disuelto como Ni<sup>+2</sup> disminuye en una cantidad la cual es aproximadamente de la misma magnitud que la disminución en disociación del NiSO<sub>4</sub>(aq)

3. Como consecuencia del incremento en diso-

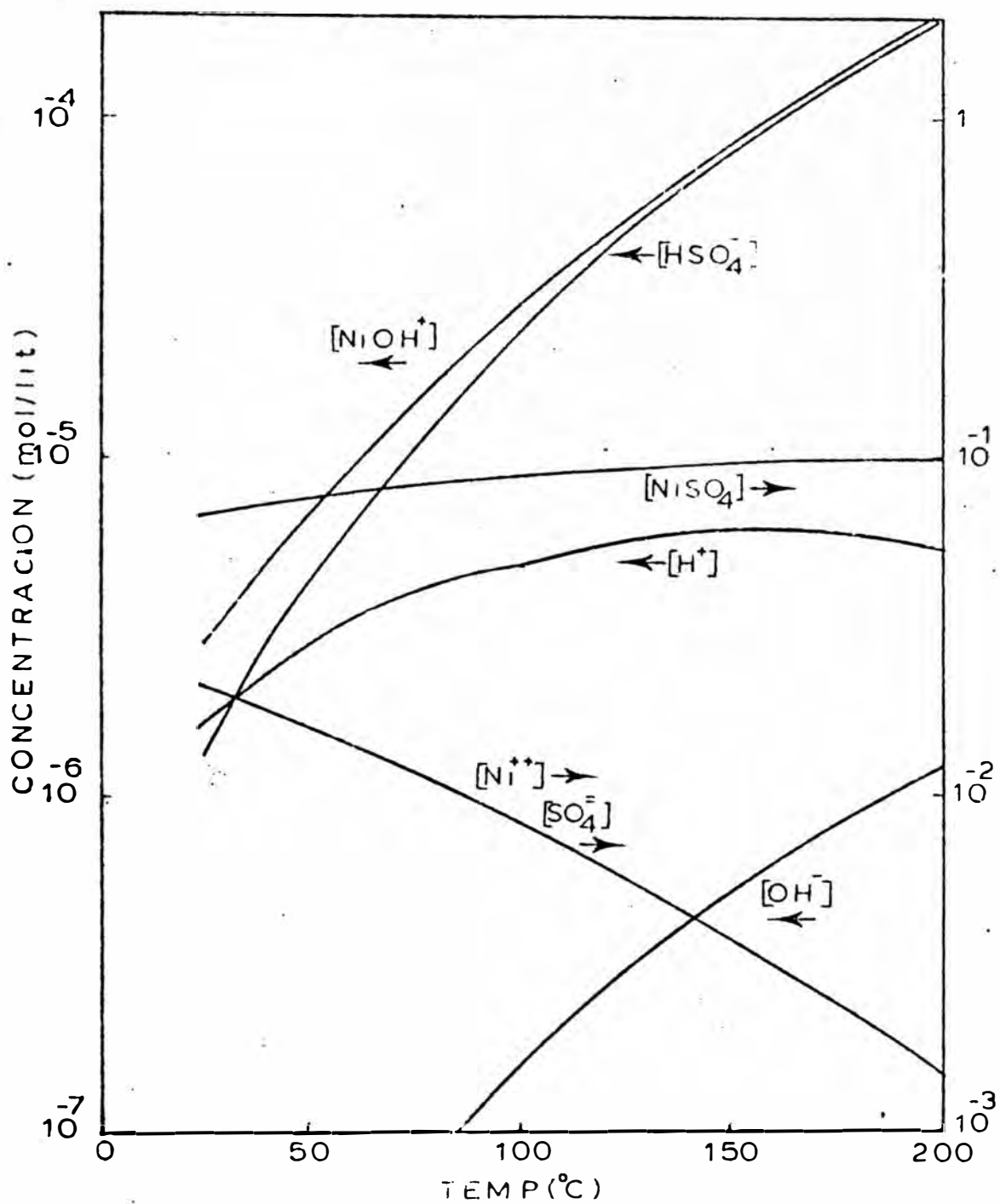


FIG. 5.2 .PREDICCIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES HASTA LOS 200°C PARA SOLUCIONES DEL SISTEMA Ni-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O (Ni<sup>TOT</sup> = 0.1 MOLAR,  $\gamma_1 \neq 1$ ).

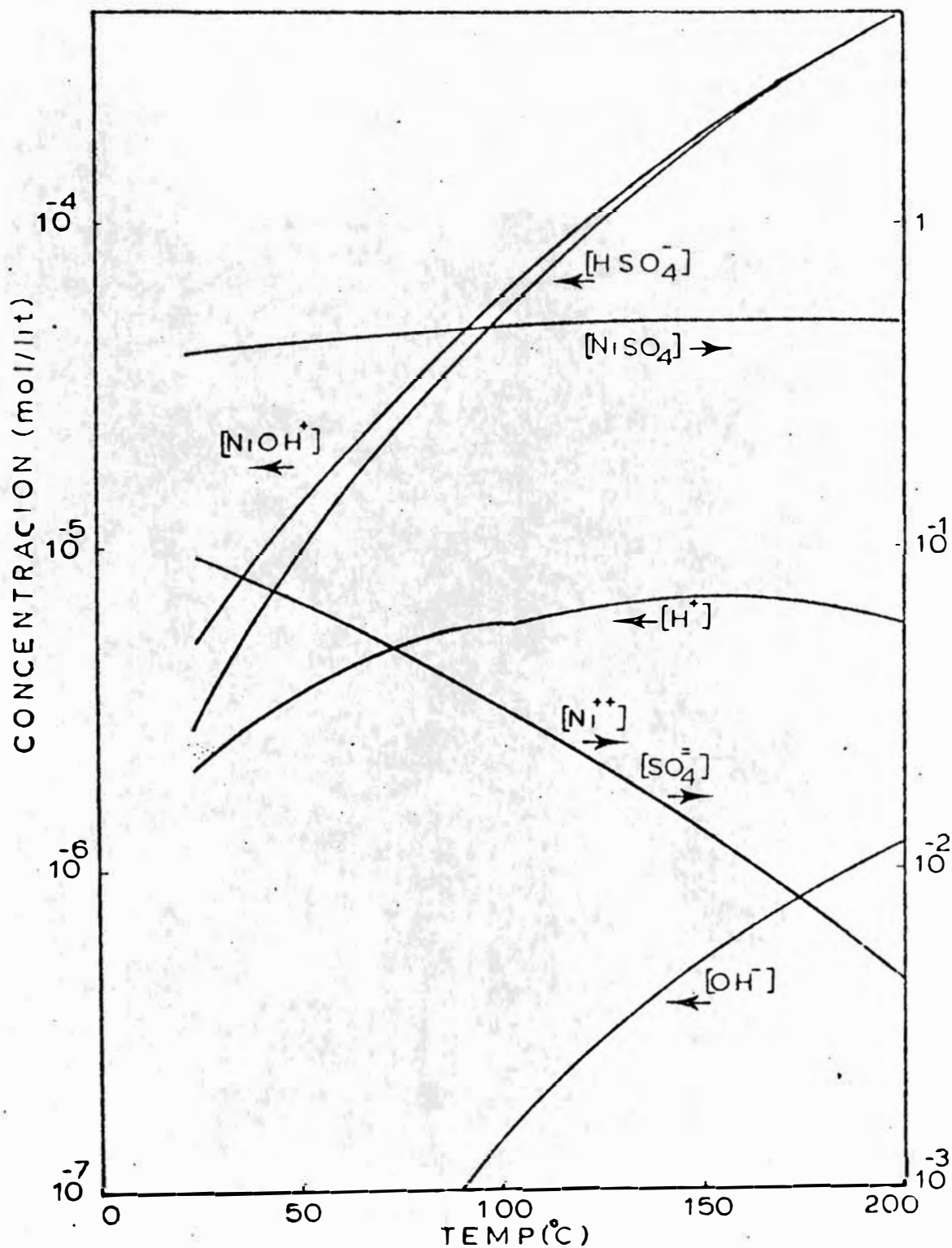


FIG. 5.3 PREDICCIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES HASTA 200°C PARA SOLUCIONES DEL SISTEMA Ni-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O (Ni<sup>TOT</sup> = 0.5 MOLAR,  $\gamma_1 \neq 1$ ).

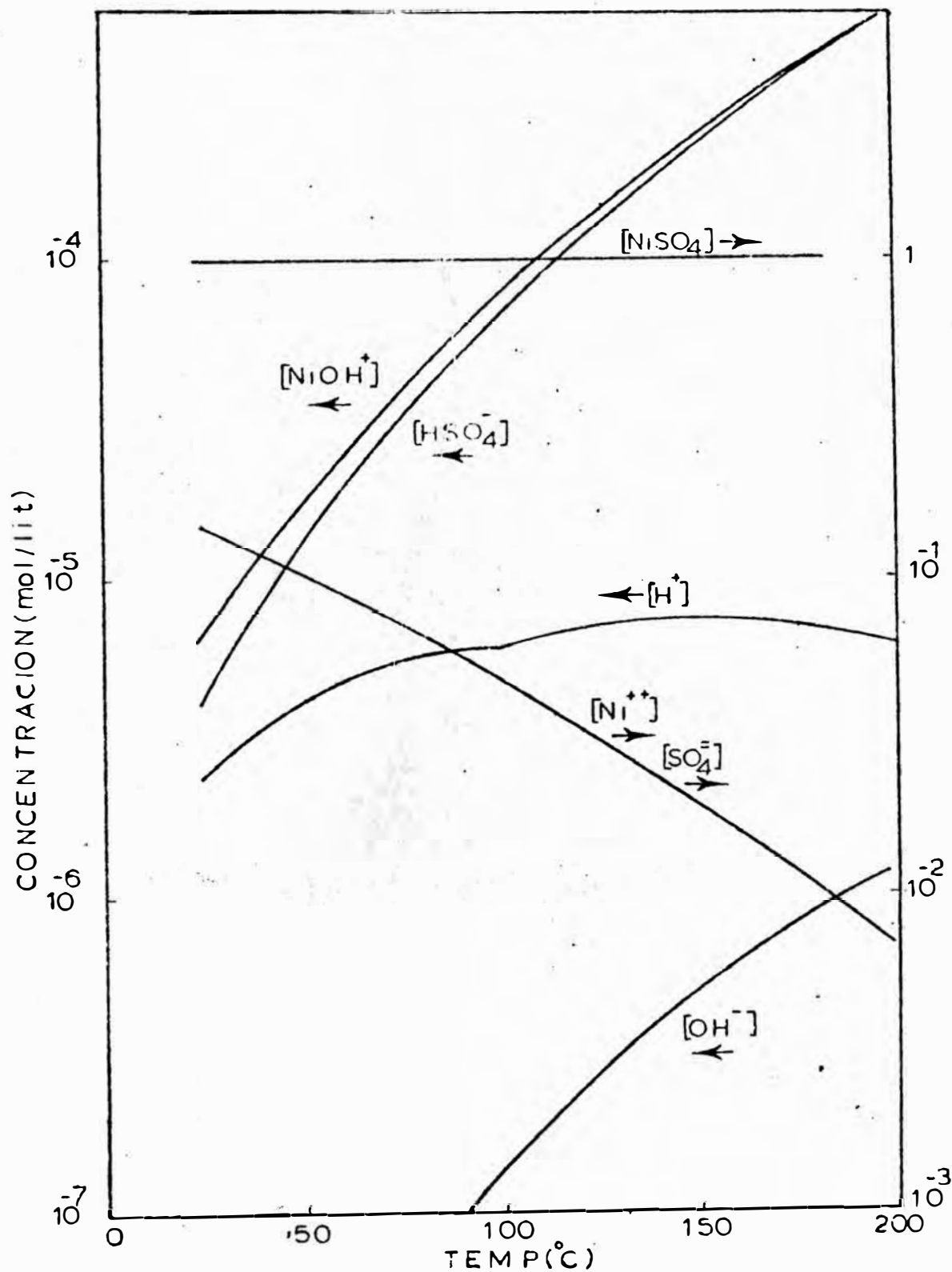


FIG. 5.4 PREDICCIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES HASTA LOS 200°C PARA SOLUCIONES DEL SISTEMA Ni-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O (Ni<sup>TOT</sup> = 1.0 MOLAR  $\gamma_1 \neq 1$ ).

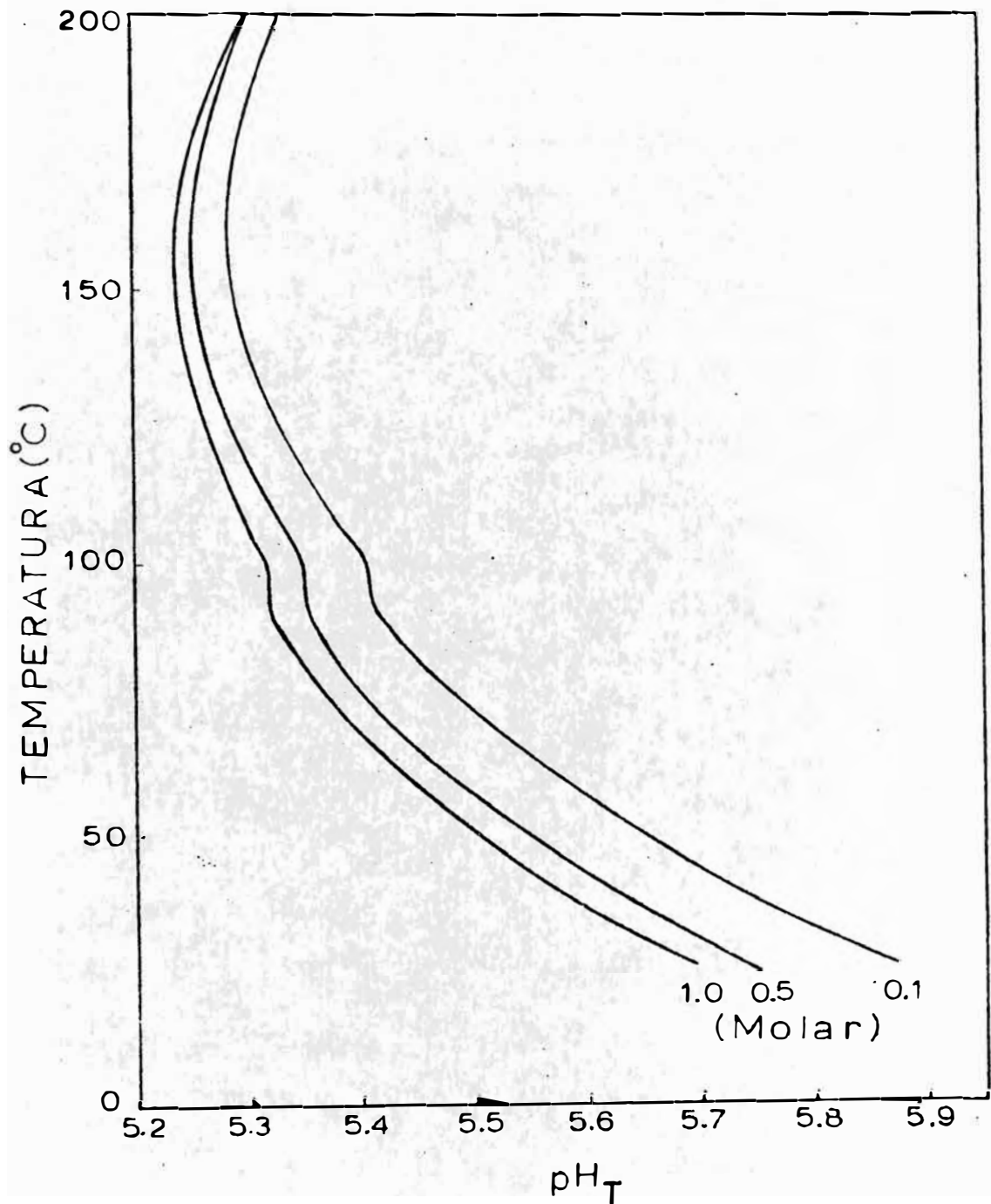


FIG. 5.5 DIAGRAMAS TEMPERATURA - pH<sub>t</sub> PREDECIDAS PARA EL SISTEMA Ni-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O



ciación del agua, emparejada con el incremento en estabilidad del  $\text{HSO}_4^-$  (la cual consume  $\text{H}^+$ ) y también del  $\text{NiOH}^+$  (que produce  $\text{H}^+$ ) a elevadas temperaturas, se puede ver en los gráficos que el incremento en concentración de estas especies resulta en un continuo incremento en  $\text{OH}^+$ .

4. El pH de las soluciones el cual es siempre ácido, disminuye ( $\text{H}^+$  incrementa), en el orden de 0.35 unidades de pH, a medida que la temperatura aumenta hasta los  $100^\circ\text{C}$ . Entre los  $90$  y  $100^\circ\text{C}$ , una inflexión distinta puede ser observada tanto para las concentraciones como para las actividades del ión  $\text{H}^+$ . La razón exacta de este comportamiento no es muy clara. A los  $150^\circ\text{C}$  un mínimo en pH (un máximo en  $\text{H}^+$ ) es obtenido, en tanto que el subsiguiente incremento en temperatura produce un incremento en pH. Este último efecto parece ser debido al incremento en la concentración del bisulfato  $\text{HSO}_4^-$  en relación al complejo del níquel  $\text{NiOH}^+$ .

5. La concentración del ión  $\text{Ni}^{+2}$  es esencialmente la misma que la del  $\text{SO}_4^{2-}$  (Las dos líneas son indistinguibles en los gráficos) para todas las temperaturas. Esto es principalmente debido a que la formación del bisulfato ( $\text{HSO}_4^-$  y  $\text{NiOH}^+$ ) son

ambas pequeñas.

6. A medida que la concentración total de Ni es incrementada, las diferentes líneas que en los gráficos son esencialmente similares en forma, son desviadas hacia altas concentraciones, con la excepción del ión  $H^+$  el cual permanece casi invariable e independiente de la sal de Niquel disuelta.

7. La resistencia iónica disminuye con el incremento en la temperatura ya que la concentración de iones en solución disminuye.

#### 5.2. Distribución de Especies y pH del Sistema Ni-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O a Elevadas Temperaturas

Utilizando un método similar al usado previamente en el sistema Ni-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, valores de pH y distribución de especies, hasta los 200° C, fueron estimados para diferentes concentraciones de niquel total, manteniéndose las mismas relaciones en las sales como fué anteriormente descrito en sección 4.4.. Los resultados son presentados gráficamente en las figuras 5.6, 5.7, 5.8 y 5.9. Las siguientes conclusiones obtenidas de estos gráficos son enumeradas a continuación:

1. Para estas soluciones amoniacaes de niquel, en los cuales los amino complejos de niquel es

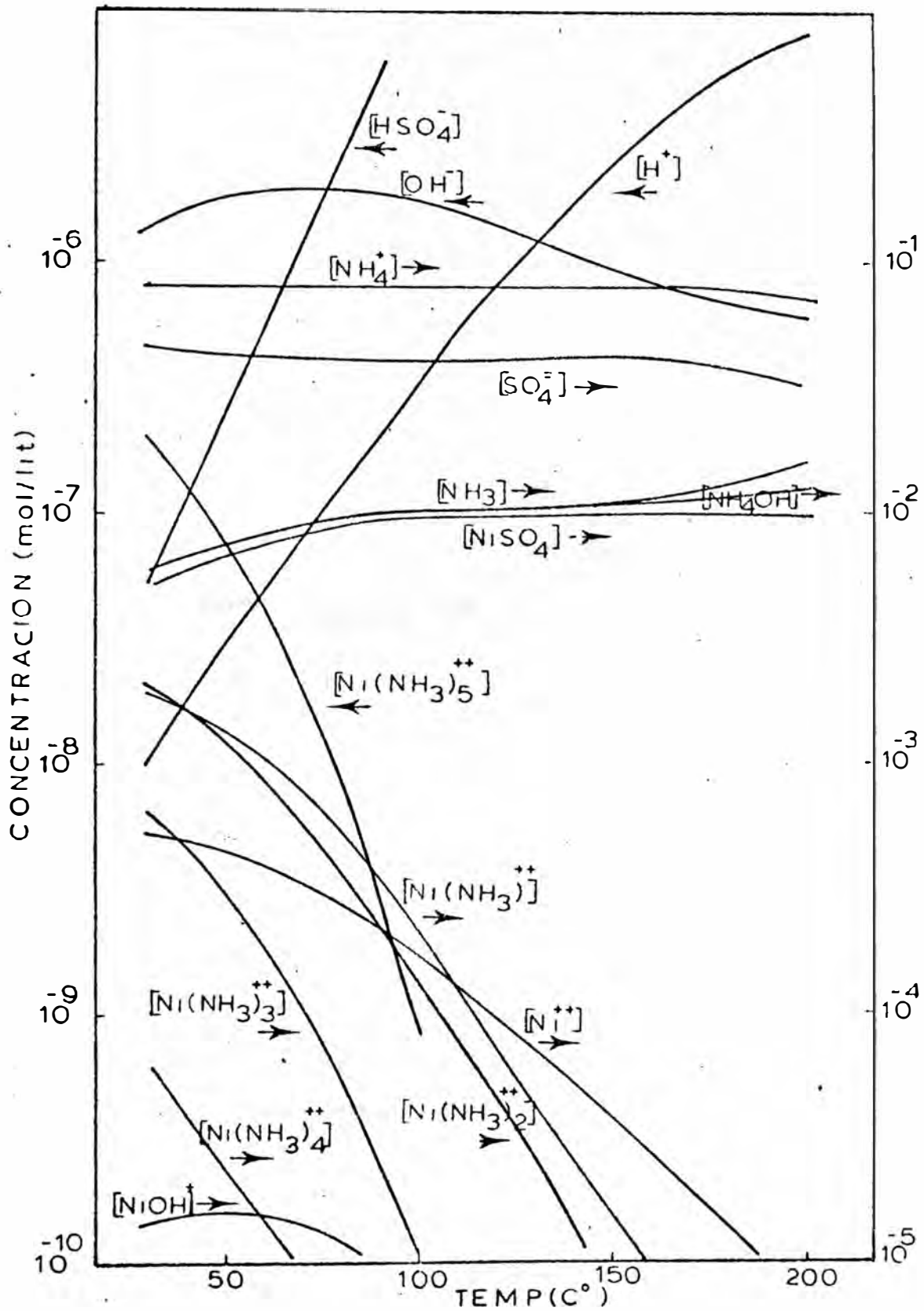


FIG. 5.6 PREDICCIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES HASTA LOS 200°C PARA SOLUCIONES DEL SISTEMA  $Ni-SO_4-NH_3-H_2O$  ( $Ni^{TOT} = 0.01$ ,  $NH_4^{TOT} = 0.5$ ,  $SO_4^{TOT} = 0.5$  MOLAR)

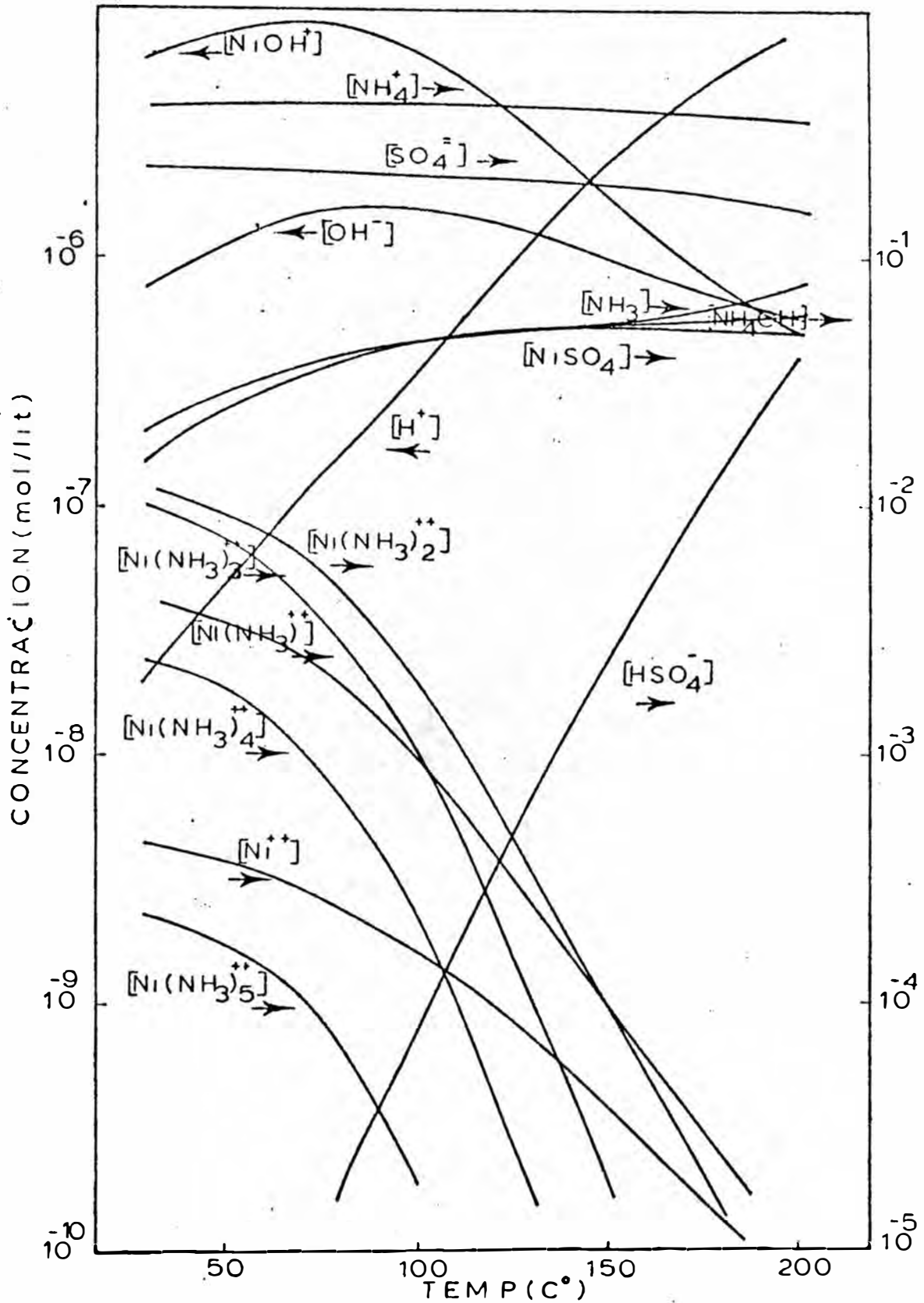


FIG. 5.7 PREDICCIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES HASTA LOS 200°C PARA SOLUCIONES DEL SISTEMA Ni-SO<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O (Ni<sup>TOT</sup> = 0.05, NH<sub>4</sub><sup>TOT</sup> = 0.5, SO<sub>4</sub><sup>TOT</sup> = 0.25 MOLAR).

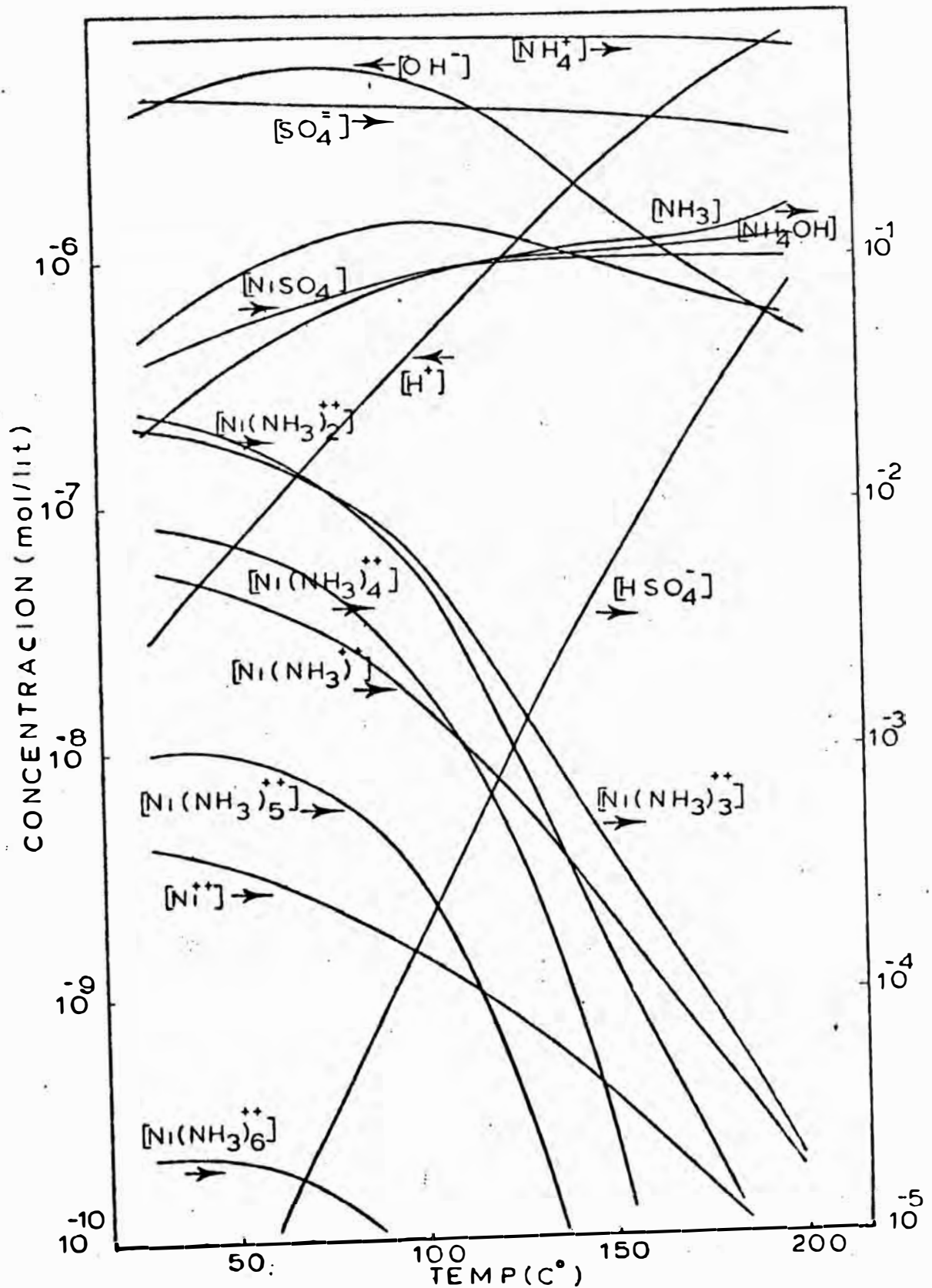


FIG. 5.8 PREDICCIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES HASTA LOS 200°C PARA SOLUCIONES DEL SISTEMA Ni-SO<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O (Ni<sup>TOT</sup> = 0.10, NH<sub>4</sub><sup>TOT</sup> = 1.0, SO<sub>4</sub><sup>TOT</sup> = 0.5 MOLAR).

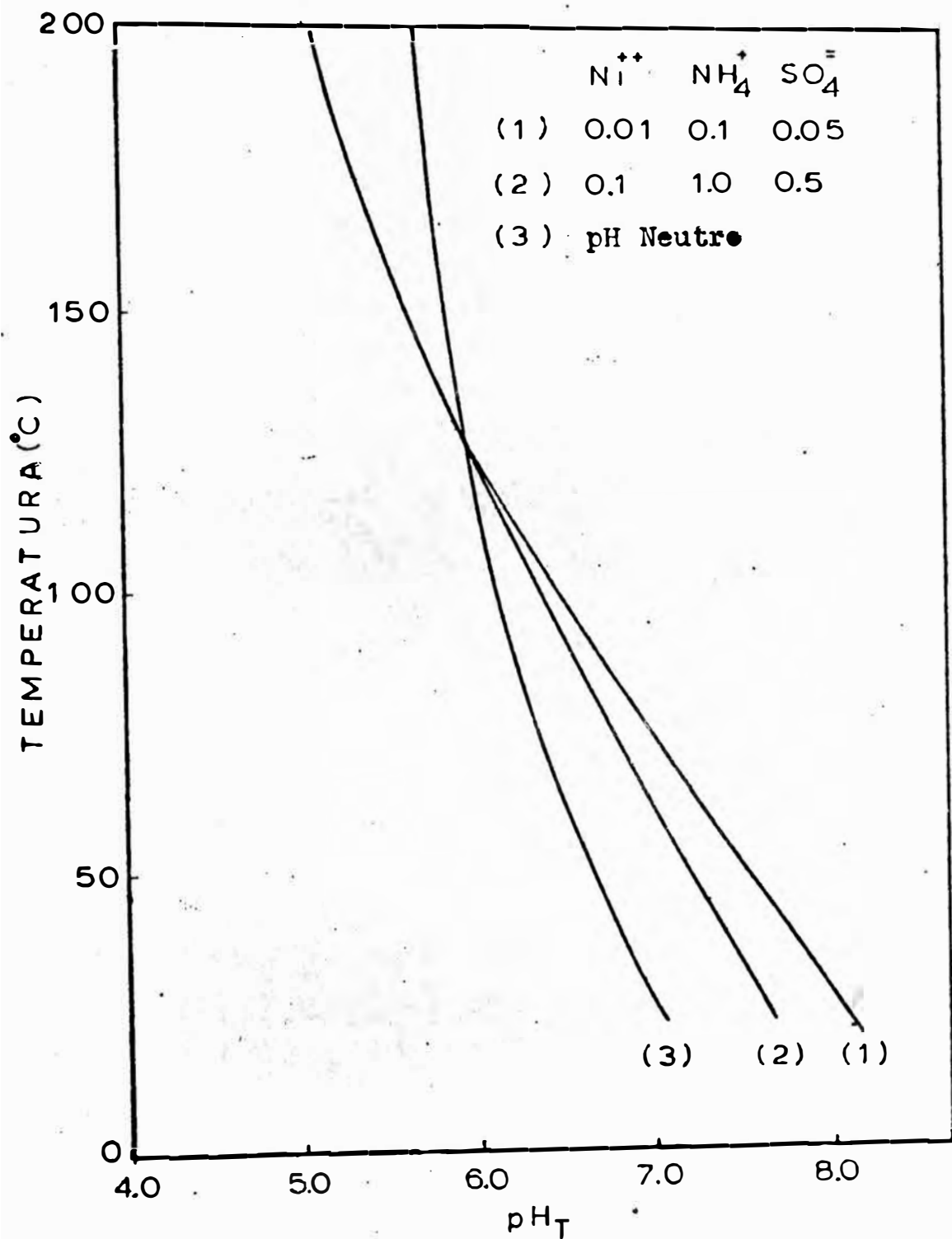


FIG. 5.9 DIAGRAMA TEMPERATURA - pH<sub>t</sub> PREDECIDO PARA EL SISTEMA Ni-SO<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O

tan en equilibrio, a medida que la temperatura aumenta la concentración de las mismas disminuye. Esta es debido a la disminución del sulfato de níquel disociado a elevadas temperaturas ya que la formación de las aminas es limitada por la cantidad de  $Ni^{+2}$  en solución.

2. A bajas temperaturas el orden en estabilidad de las aminas cambia con la concentración del níquel total disuelto. A los  $25^{\circ} C$ , y para una concentración total de níquel de 0.01 Molar, en el orden de predominancia, se puede ver (figura 5.6) que la primera y segunda aminas son de aproximadamente igual rango siendo la segunda ligeramente más alta, seguido por las aminas remanentes, en el mismo orden que el grado de complejidad. Para una concentración molar de 0.05 de níquel (figura 5.7), son la segunda y tercera amina las que mantienen esta posición de mayor estabilidad, seguidas por la tercera amina, después de la cual es seguido por la cuarta, quinta y sexta amina. Para una solución de 0.1 molar de níquel, la segunda y tercera amina son igualmente estables, sin embargo la tercera es ligeramente superior en concentración que la segunda. Les sigue en rango la cuarta amina, luego la primera, quinta y sexta. Este compor

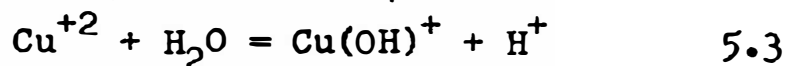
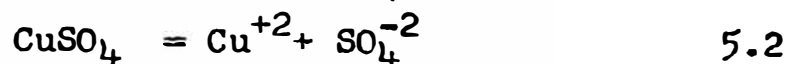
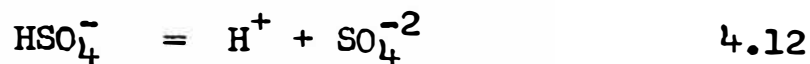
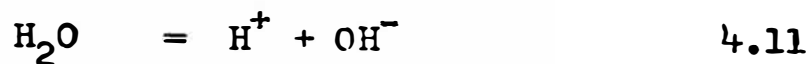
tamiento es el resultado de las relaciones de equilibrio entre las aminos. La relación de concentración de la amina  $n$  a la  $(n-1)$  ( $6 > n > 2$ ) es dada por la relación  $K_n \{NH_3\}$ , donde para propósito de demostración el coeficiente de actividad para la amonía ha sido considerado como uno y  $K_n$  se refiere a la constante de equilibrio para la formación de la  $n$ -ésima amina tal como es escrito en las ecuaciones 4.25 - 4.30. Si esta relación es mayor que uno, entonces la concentración de la amina bajo consideración será mayor que la previa. Esto es evidentemente una función de  $K_n$  y  $NH_3$  presente en el sistema; de este modo a los  $25^\circ C$  si  $NH_3$  es menor que  $10^{-2}$  molar (ver figura 5.1) entonces la concentración de las aminos sucesivas estarán siempre disminuyendo, desde que  $K_n$  disminuye a medida que  $n$  incrementa. Sin embargo si este no es el caso y si  $NH_3$  es mayor que  $10^{-2}$  molar entonces es posible que la concentración de las aminos sucesivas incremente y luego disminuya siempre y cuando  $NH_3$  no sea mayor que uno molar, de otro modo la siguiente amina incrementará siempre en concentración, (debe ser notado que en general la concentración de amonía en el sistema dependerá en la relación de níquel total a amonía -



total en el sistema). Este comportamiento es también evidente a elevadas temperaturas donde se puede ver, desde que  $K_n$  disminuye con la temperatura y  $\text{NH}_3$  incrementa en forma significativa (entre los 100 y 200° C) comparada con la disminución en  $K_n$  entonces el producto  $K_n \{ \text{NH}_3 \}$  es menor que la unidad y la concentración de las aminas disminuye sucesivamente con el incremento de  $n$ .

3. El pH disminuye continuamente a medida que la temperatura incrementa y sobre los 125° C el pH es independiente de la temperatura. También, sobre esta temperatura el sistema pasa de básico a ácido (figura 5.9). Racionalizar el comportamiento del pH no es tan fácil para este sistema desde que son varias las relaciones, las cuales compiten consumiendo o produciendo iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$ , los cuales junto con el incremento en disociación del agua (lo cual resulta en una disminución en pH) determinan si el pH caiga a la derecha o izquierda del pH neutro (ver figura 5.9). Estas reacciones incluyen la formación del  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , y  $\text{NiOH}^+$  todos los cuales excepto el amonio son más estables a elevada temperatura. Parecería de los resultados obtenidos, que desde que la disociación de  $\text{NiSO}_4$  es pequeña sobre los 125° C, -

bins<sup>(20)</sup> quienes consideraron las siguientes reacciones con el fin de caracterizar la variación -- del pH en las soluciones ácidas de sulfato de cobre



Para cada una de las reacciones arriba enumeradas se puede escribir la expresión de la constante de equilibrio relacionando las concentraciones y coeficientes de actividad. Las ecuaciones de balance de masa permiten escribir tres ecuaciones adicionales que describen el equilibrio de las ocho especies consideradas en equilibrio. Finalmente el sistema fué reducido a dos ecuaciones no lineales y dos incógnitas, la forma final de estas dos ecuaciones en las cuales se incluye los coeficientes de actividad, hacen que el sistema luzca muy complicado.

Con el objetivo de confirmar los resultados de Kwok y Robins este mismo sistema fué resuelto usando un método similar al empleado en resolver el sistema Ni-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O. Las ecuaciones pertinentes

que la desviación de pH de lo neutro es gobernada únicamente por la formación de  $\text{NH}_4\text{OH}$  cuya estabilidad incrementa significativamente sobre esta temperatura. Es también notorio que la concentración del  $\text{NH}_4^+$  no varía mucho con la temperatura, para una concentración dada, y que la concentración del  $\text{NH}_4\text{OH}$  sigue la misma concentración que el  $\text{NH}_3$ .

4. Es evidente que la discusión presentada - puede ser prevista sin necesidad de realizar cálculos, por la mera observación de las ecuaciones que describen el sistema, pero para sistemas complejos tal como el discutido es imposible discutir aún cualitativamente, a priori, el comportamiento a ser esperado (excepto tal vez para condiciones límites de composición). Finalmente el valor de la discusión no puede ser considerada como sobre enfatizado ya que esta discusión permite analizar la consistencia del sistema aún cuando esta sea en un grado bastante limitado.

### 5.3. Efecto de Temperatura-pH en el Sistema Sulfato de Cobre en Solución

El sistema  $\text{Cu-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  será analizado a continuación con el fin de compararlo con el sistema similar  $\text{Ni-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  previamente analizado.

Este sistema ha sido estudiado por Kwok y Ro

y solución del sistema son resumidos en el apéndice VI. La table 5.6 muestra los valores de pH calculados sobre el rango de temperaturas de 25 a 300° C.

La ecuación 5.4 no fué considerada ya que el  $H_2SO_4$  esta completamente disociado en soluciones menores que una mole/litro.

La variación de las constantes de equilibrio con la temperatura para cada una de las reacciones utilizada en los cálculos, es listada a continuación.

TABLA 5.6

pH Calculado Para el Sistema  $Cu-SO_4-H_2O$

Cu Total	0.1	0.1	0.1
SO <sub>4</sub> Total	0.2	0.11	0.1
Temp °C			
25	1.06	2.14	4.75
100	1.54	3.17	3.81
200	1.78	3.24	3.50
300	1.25	2.36	3.79

### TAPLA 5.2

Sumario de los Cálculos del Log  $K_T$  Para Reacciones del Sistema  $\text{Cu-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  Usando el Método de Criss y Cobble

(Fuente: Kwok an Robins<sup>20</sup>)

Temp	PK <sub>1</sub>	PK <sub>2</sub>	PK <sub>3</sub>	PK <sub>4</sub>
25	-14.00	-1.97	-2.30	-7.34
100	-12.27	-3.01	-1.70	-4.59
200	-11.31	-4.49	-0.30	-2.49
300	-11.14	-6.20	-1.20	-1.13

en la tabla 5.7, estos valores han sido extrapolados por Kwok y Robins usando el Principio de Correspondencia de Criss y Cobble. Estos mismos valores han sido usados en esta tesis para cálculos respectivos.

La observación mas importante que se puede obtener del análisis de este sistema es que la disociación del  $\text{CuSO}_4$  incrementa con la temperatura, comportamiento que es opuesto a lo observado en el análisis del sistema  $\text{Ni-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ . Es importante señalar que el Ni puede ser obtenido a partir de soluciones alcalinas utilizando como reductor al gas hidrógeno mientras que el cobre es obtenido por reducción pero en soluciones ácidas. En

el primer caso la mayor parte del Ni esta como  $\text{--SO}_4\text{Ni}$  sin disociar mientras que en el segundo el cobre esta en estado libre  $\text{Cu}^{++}$ , por lo tanto podría haber cierta correlación que tal vez podría ser explicada en términos del grado de disociación en que se encuentran las moléculas sea de Cu ó Ni. Este análisis escapa al objetivo de la presente tesis y su estudio detallado puede ser objeto para una posterior tesis.

#### 5.4. Variación del pH con la Temperatura

La naturaleza compleja del equilibrio iónico en soluciones acuosas de sales es evidente, según los sistemas estudiados hasta el momento. Manning y Melling<sup>(49)</sup> han analizado este efecto y han confinado sus observaciones al "rango" efectivo de la escala de pH y la variación del pH con la temperatura (en el rango de los 25-300° C). Utilizando argumentos basados en el hecho de que con el de temperatura incremento/--a) el producto iónico del agua aumenta (por el orden de los dos o tres grados de magnitud). b) los coeficientes de actividad disminuyen por tanto permiten en solución una concentración mayor sin el correspondiente cambio en actividad y c) la constante dieléctrica del agua disminuye causando que los electrolitos se vuelvan -

menos disociados. Ellos concluyen que el pH de los electrolitos acuosos a elevadas temperaturas están confinadas a límites mas estrechos que a los 25° C (el pH es menos sensible a los cambios en concentración y que por tanto debe haber una tendencia del pH a disminuir con el incremento en temperatura). Finalmente concluyen su discusión advirtiéndolo que en electrolitos acuosos, en general, no hay una relación única entre el valor del pH a los 25° C y el pH a elevadas temperaturas, como ha sido intentado por algunos investigadores. Ellos sugieren que, a lo máximo, puede ser únicamente posible que tales relaciones suministren una grosera aproximación del pH con la temperatura para una solución salina particular.

Los resultados cuantitativos han sido ampliamente demostrados en esta tesis y la naturaleza de las ecuaciones que describen equilibrios en los sistemas estudiados confirman la complejidad del problema.

## CAPITULO VI

### TECNICA EXPERIMENTAL

Este capítulo está relacionado con las mediciones experimentales del pH a elevadas temperaturas aplicadas a los sistemas  $\text{Ni-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  y  $\text{Ni-SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ . Las primeras dos secciones estan dedicadas a resaltar la importancia de tales mediciones en la industria metalúrgica y a los requerimientos del electrodo de vidrio para determinar los valores del pH a elevadas temperaturas. En la tercera sección, se describe en detalle el equipo usado. Finalmente (sección cuatro), se presentan los resultados.

#### 6.1. Mediciones de pH a Elevadas Temperaturas

Las mediciones continuas del pH y su uso en el control de procesos, ha sido firmemente establecida en la industria metalúrgica<sup>(50)</sup>. Sin embargo hay una gran cantidad de operaciones industriales donde la directa medición continua del pH no es presentemente usada debido a las altas presiones y temperaturas. En estas operaciones, el método directo de retirar muestras para su medición a presión atmosférica y bajas temperaturas es empleada frecuentemente.

La literatura científica contiene muy poca -



información sobre electrodos comerciales disponibles que realicen tales mediciones sea en forma continua o intermitente. Dole<sup>(51)</sup> a resumido los resultados de unos cuantos estudios en la medición del pH hasta los 100° C, aunque no presenta una discusión detallada de la estabilidad térmica de tales electrodos con el tiempo de uso, Pates y Bowen<sup>(52)</sup> han extrapolado los valores de los potenciales estandars del electrodo de plata-cloruro de plata hasta los 95° C. Estas mediciones son de gran valor cuando son usadas como punto de referencia a elevadas temperaturas. Leonard<sup>(53)</sup> ha determinado las limitaciones a elevadas temperaturas de los electrodos, también él ha obtenido información para el diseño de mejores electrodos para este tipo de aplicación. Kwok y Robins<sup>(20)</sup> han reportado diagramas experimentales temperatura-pH<sub>t</sub> para soluciones de Cu-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O hasta los 100°C, pero no dan detalles del aparato usado. Por tanto la única fuente de información que trate los problemas prácticos son los catálogos de los fabricantes de equipos<sup>(54)</sup> y unas cuantas patentes sobre electrodos específicos<sup>(55)</sup>

## 6.2. Electrodo de Vidrio para la Determinación de los Valores de pH a Elevadas Temperaturas

El pH es una medida de la actividad de los iones de hidrógeno en soluciones acuosas. Por definición el pH es el logaritmo con signo negativo de la actividad del ión hidrógeno. Si el coeficiente de actividad del hidrógeno es conocida (aproximadamente uno a bajas resistencia iónica) la concentración del ión hidrógeno puede ser obtenida. Por tanto, el pH de una solución dada depende en la concentración de estos iones activos de hidrógeno.

El pH puede ser determinado en varios grados de certeza, por uno de los siguientes métodos:

1. Mediante el uso del electrodo de hidrógeno
2. Mediante el uso de indicadores los cuales varían en color a diferentes valores del pH
3. Mediante el uso de electrodos metálicos, tomando ventaja del potencial producido entre el par metal-metal, el cual es función de la temperatura.
4. Mediante el uso del electrodo de vidrio.

De los métodos arriba mencionados, el electrodo de vidrio ha sido ampliamente usado por la mayoría de los laboratorios y en aplicaciones in-

dustriales. El electrodo de vidrio es un dispositivo el cual suministra un potencial que depende en la actividad del ión hidrógeno. Básicamente, es te consiste de un tubo de vidrio sellado en un ex tremo mediante una membrana delgada de vidrio sen sible al pH. Interiormente tiene una celda la - cual consiste de un alambre cubierto con cloruro de plata en contacto con una solución Buffer de i ones de cloro. Un potencial es producido por los iones activos de hidrógeno contenidos en la solución en la cual el electrodo está sumergida, de acuerdo a la clásica ecuación de Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+}) \quad 6.1$$

donde E= Potencial observado

E<sub>0</sub> = Potencial estandard(en el caso de las mediciones de pH, este potencial es el ~~del~~ electrodo de hidrógeno en condiciones estandard y es definido como cero)

R - Constante de los gases

T - Temperatura, °Kelvin

F = Constante de Faraday

a partir de la ecuación 6.1 se puede deducir que el potencial de un electrodo depende de dos varia

bles: de la temperatura y de la actividad del ión hidrógeno.

Desde que es imposible medir el potencial de una celda parcial, un electrodo de referencia debe ser considerado. El propósito del electrodo de referencia es producir un potencial estable contra el cual el potencial variable del electrodo de vidrio es medido.

El electrodo de vidrio y el electrodo de referencia son los elementos básicos en la determinación del pH. El electrodo de vidrio responde únicamente al cambio en actividad del ión de hidrógeno (pH) mientras que el electrodo de referencia suministra continuidad eléctrica y mantiene un potencial estable.

#### 6.2.1. Mediciones de pH en Condiciones Isotérmicas

Un electrodo de vidrio apropiado para la determinación de valores de pH, particularmente a elevadas temperaturas, debe tener por lo menos los siguientes requerimientos<sup>(55)</sup>; cuando es usado en condiciones isotérmicas:

1. La fuerza electromotriz por unidad de pH, de la membrana de vidrio sensible al cambio de pH no debe variar, ya que

cualquier variación (en mv/pH) causaría un error en el valor ha ser determinado. Además, haría imposible el ajuste del medidor de pH con la solución buffer standard.

2. La resistencia interna no debe incrementar significativamente debido a envejecimiento del electrodo. Un incremento excesivo en resistividad, de la membrana de vidrio sensible a la variación de pH (del orden de los veinte o cien veces) en el uso del electrodo a elevadas temperaturas - por un periodo prolongado de tiempo puede causar una severa disminución en la respuesta del electrodo de vidrio. Es frecuente - que en el caso de electrodos convencionales de vidrio<sup>(55)</sup> se requiera un periodo de 10 minutos a más de una hora, antes que se pueda calibrar el electrodo. Una respuesta muy lenta puede causar mucha dificultad en la calibración del instrumento y ser origen de considerable error en las lecturas del pH.

3. La fuerza electromotriz desarrollada por el electrodo de vidrio (independiente del electrodo de referencia) en contac-

to con la solución buffer standard (ejem - plo a pH = 7) debe ser estable (generalmen - te al menos  $\pm$  1 mv). Esto emparejado con - el requerimiento (1), evita que la calibra - ción no varíe durante las determinaciones.

Por tanto, los tres factores arriba - señalados son requerimientos esenciales - que deben ser reunidos con el objeto que las mediciones isotérmicas a elevadas tem - peraturas sean factible.

Los electrodos convencionales de vi - drio para la determinación del pH a eleva - das temperaturas son capaces de servir a - este propósito, por lo menos en el rango de los 40 a 100° C<sup>(55)</sup>. Más aún, las mem - branas convencionales de vidrio son general - mente de vida muy corta cuando son usadas a temperaturas cercanas a los 100° C por - prolongados periodos de tiempo. El tiempo de servicio en tales condiciones es usual - mente de 10 a 15 días, en algunos casos - tan cortos como dos días y a veces hasta - 33 días, dependiendo en la clase de solu - ciones en las cuales éstas están sumergi - das. Electrodos especiales de vídrio han -

sido desarrollados<sup>(55)</sup> los cuales son estables por lo menos hasta los 100° C (como es el caso del electrodo de vidrio ha ser usado en esta tesis, ver sección 6.3.1) y en periodos hasta de 50 días de uso continuo a 130° C han sido patentados (ver referencia 55).

#### 6.2.2. Mediciones de pH en condiciones no Isotérmicas

Además de los puntos previamente mencionados en las mediciones en condiciones isotérmicas del pH, una complicación adicional es encontrada cuando el electrodo es utilizado en sistemas donde la temperatura puede variar (dentro de los rangos de operación del electrodo en particular) y no es conveniente recalibrar el electrodo para cada temperatura (como es el caso de los experimentos en este estudio). Por esta razón el punto iso-potencial del sistema de electrodos (electrodos de vidrio/referencia) ofrecen una solución conveniente. Idealmente el punto iso-potencial es el locus de intersección de las líneas isotérmicas mv vs. pH, dentro del rango de diseño

del sistema de electrodos. Aunque para muchos electrodos el punto "iso-potencial" no es constante (todas las intersecciones no caen en un solo punto), este puede ser definido para un intervalo dado de temperaturas dentro del rango en el cual el sistema va a ser usado (por ejemplo, 0-20° C, 20-40° C, etc.). Por tanto, si la sensibilidad (mv/pH) del sistema de electrodos en particular es conocida a cada temperatura, y si el medidor de pH es calibrado para cero mv de entrada neta (incluyendo cualquier adición o sustracción de una fuente externa al sistema de electrodos) el punto iso-potencial es registrado por el medidor de pH, y por tanto todo lo requerido es que a cada temperatura sea usada la pendiente (mv/pH) correcta (cada medidor de pH tiene un ajuste para corregir el efecto de la temperatura a la cual es realizada la medición). Bajo estas circunstancias, una calibración única a temperatura ambiente permitiría un alineamiento completo del sistema de medición de pH. Desafortunadamente, no todos los medidores de pH tienen



esta corrección ú ajuste "iso-pH", frecuentemente el "cero eléctrico" para el instrumento es fijo a  $\text{pH} = 7$ , el cual no presenta problemas para mediciones isotérmicas. Es evidente que para mediciones no isotérmicas un medidor de pH con una corrección "iso-pH" es necesaria para los fines consiguientes. Para determinar el iso-pH en un rango dado de temperatura, por ejemplo en el rango  $20-40^\circ \text{C}$ , el siguiente procedimiento puede ser seguido. Refiriéndose a la figura 6.1, las líneas  $A_1R_1$  y  $A_2R_2$  son las rectas "reales" mv vs. pH para el sistema de electrodos a  $20$  y  $30^\circ \text{C}$ , respectivamente, el promedio iso-pH para el sistema entre  $20$  y  $40^\circ \text{C}$  es por tanto el punto cero ( $\text{pH} = 7.25$ ); el cual no es conocido a priori. Debe ser recordado que una característica básica del medidor de pH es su habilidad para corregir la relación mv-pH para el sistema de electrodos. Por tanto, para  $20^\circ \text{C}$  usando una solución buffer de  $\text{pH} = 4$  y con el ajuste iso-pH = 7 y la pendiente apropiada para esa temperatura usando el ajuste pendiente-temperatura del

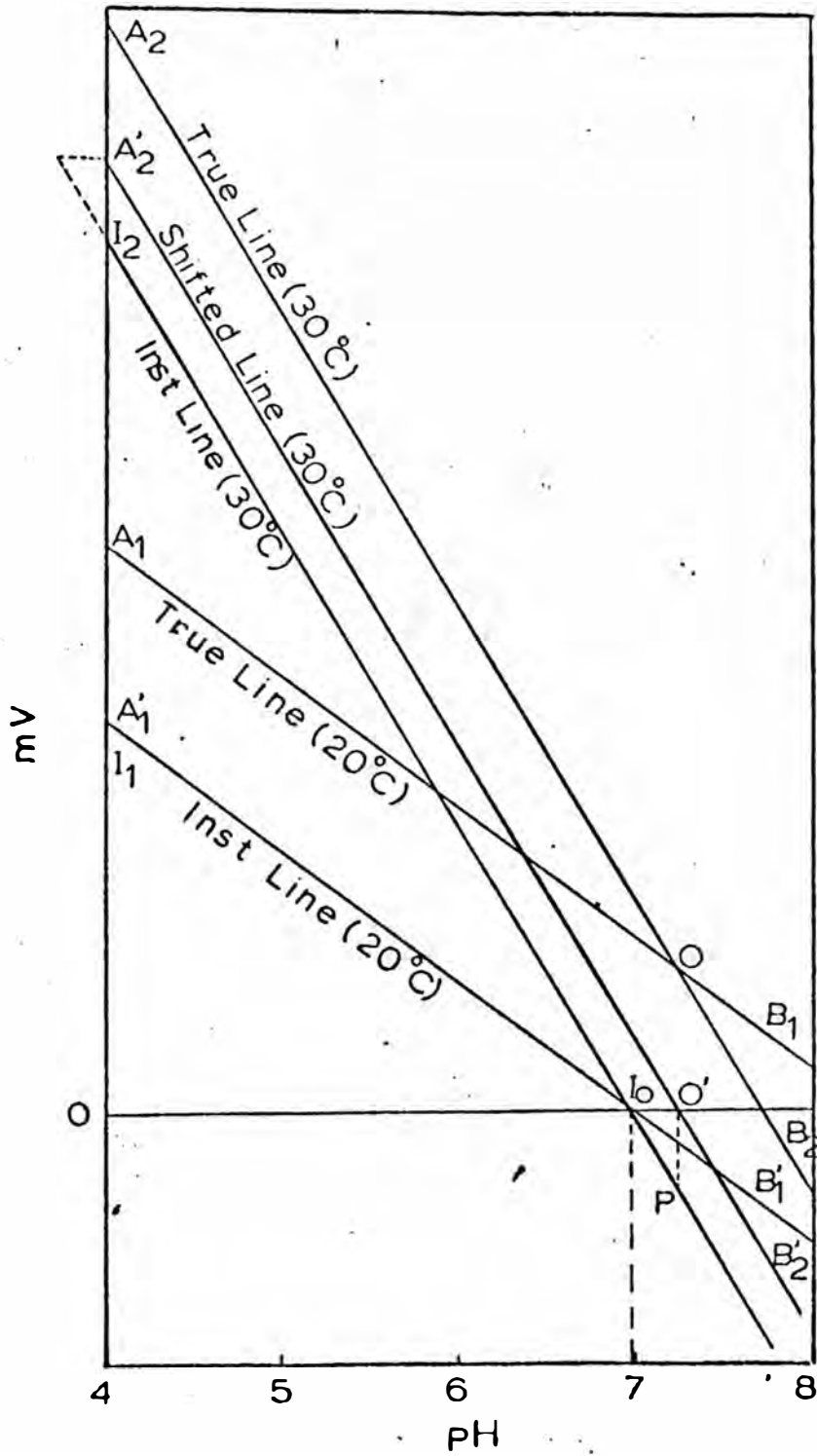


FIG. 6.1 DIAGRAMA ILUSTRATIVO DE LA DETERMINACION DEL PUNTO ISO-POTENCIAL.

medidor es posible corregir al medidor q --  
 que lea  $\text{pH} = 4$ . Esto es acompañado por la  
 resta de 20 mv usando el ajuste buffer en  
 el medidor. Así la línea mv/pH es alineada  
 con la línea operativa del instrumento pa-  
 ra dar  $A_1 B_1$  ó  $I_1 I_0$  y la línea "real" del  
 sistema electrodos es ahora a  $30^\circ \text{C}$  la rec-  
 ta  $A_2' B_2'$ . Si el instrumento es calibrado a  $30^\circ \text{C}$   
 que es la temperatura promedio del rango  
 de temperaturas entre  $20$  y  $40^\circ \text{C}$ ) con una  
 solución buffer a  $\text{pH} = 4$  (el pH exacto de  
 la solución buffer a esta temperatura ob-  
 viaamente debe ser usado) con el ajuste pen-  
 diente-temperatura a  $30^\circ \text{C}$  pero con el --  
 iso-pH aún a  $\text{pH} = 7$  entonces se puede ver  
 que el medidor de pH leerá un valor menor  
 que 4 (3.75 aproximadamente) desde que la  
 línea operativa del instrumento es  $I_0 I_2$  y  
 para el sistema de electrodos  $A_2' B_2'$ . Si el  
 ajuste iso-pH es utilizado para que el me-  
 didor lea un  $\text{pH} = 4$ , entonces el valor que  
 permite esta variación, es el valor correc-  
 to para el rango  $20$ - $40^\circ \text{C}$ . Escencialmente  
 la línea  $I_0 I_2$  es trasladada horizontalmen-  
 te para ser alineado con  $A_2'$  ó  $B_2'$ , acompaña

do con la adición de un voltaje equivalente a 0'p como puede ser visto en el diagrama. Por tanto sin tener en cuenta la calibración inicial del iso-pH, este procedimiento permite que este punto del sistema de electrodos considerado sea determinado para el rango de temperaturas bajo interés.

### 6.3. Equipo y Procedimiento Experimental

#### 6.3.1. Equipo

Mediciones experimentales de valores de pH, hasta la temperatura de 90° C fueron realizados utilizando un baño de temperatura constante a presión atmosférica. El recipiente de vidrio pyrex con un volumen de 200 cc está provisto de una chaqueta de agua. El recipiente fué provisto de una cubierta sellada el cual contenía 2 huecos, uno de ellos para permitir la inserción del electrodo de vidrio, especial para mediciones a elevadas temperaturas, y el otro para introducir una termocupla para las mediciones de temperatura.

El recipiente fué soportado por una abrazadera y fué montado, a su vez en un agitador.

tador magnético. La chaqueta de agua fué -  
conectada a un sistema de circulación a -  
temperatura constante (Lab-line Instruments  
Inc., modelo 3052).

La temperatura fué medida usando una  
termocupla tipo K (Chromel-Alumel). las --  
lecturas de la termocupla fueron registra-  
das en un potenciómetro (Strip Chart recor-  
der, Honeywell, Electronic 196). Una juntu  
ra fría de referencia fué también provista  
para el sistema de medición.

El electrodo usado fué de la Cambrid-  
ge modelo 5-7000. La celda interna de este  
electrodo es de plata-cloruro de plata con  
una solución de cloruro de potasio (KCl) de  
3.8 molar saturada con cloruro de plata  
(AgCl). Antes de ser usado fué sumergido -  
en un recipiente de solución buffer (Radio-  
meter Copenhagen, tipo S 1326 solución bu-  
ffer pH = 7.00) durante 24 horas. El elec-  
trodo fué conectado a un medidor digital -  
de pH (Radiometer, modelo pH M62).

Las partes esenciales del equipo usa-  
do son mostradas diagramáticamente en las  
figuras 6.2 y 6.3.

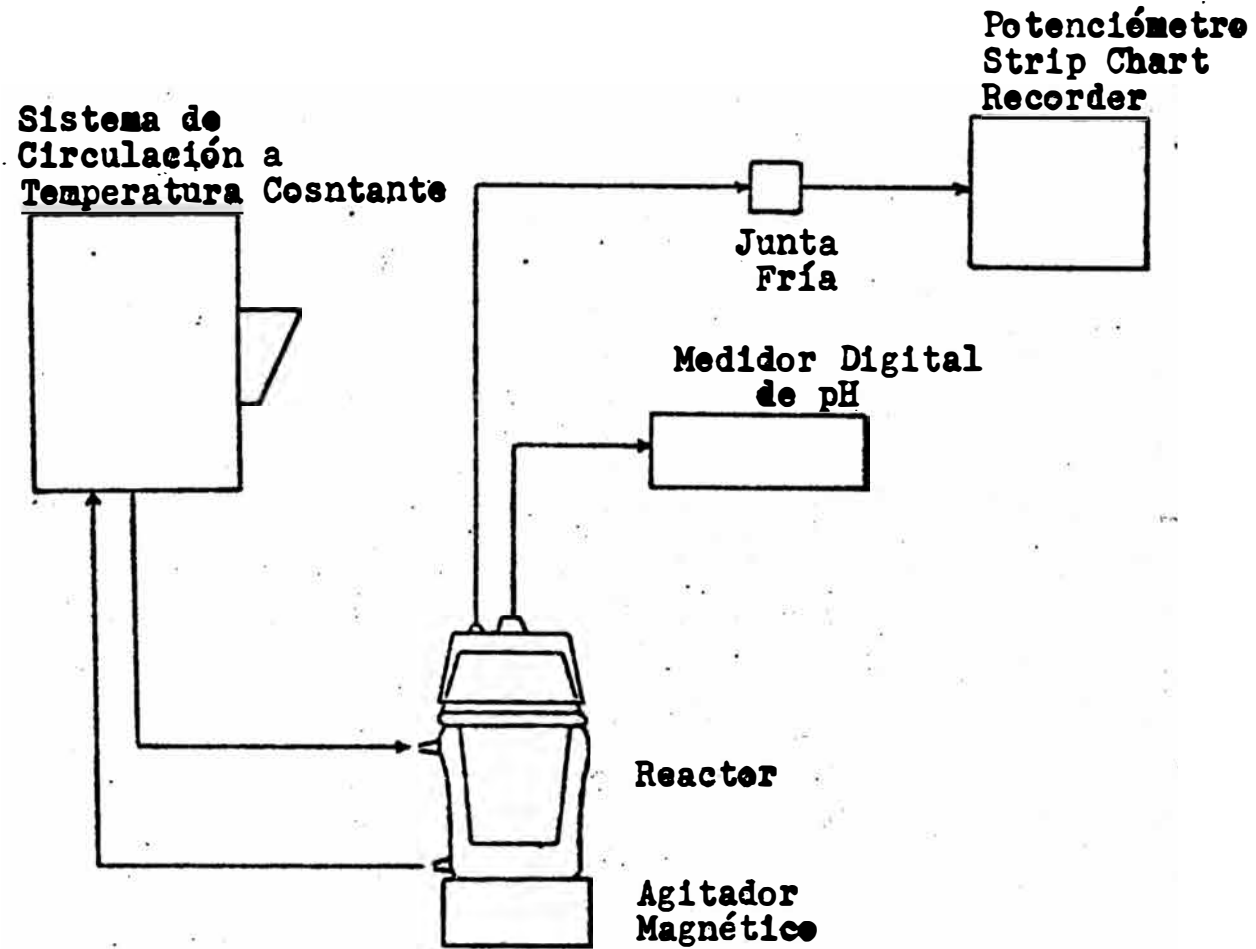


FIG. 6.2 ESQUEMA DEL EQUIPO EXPERIMENTAL

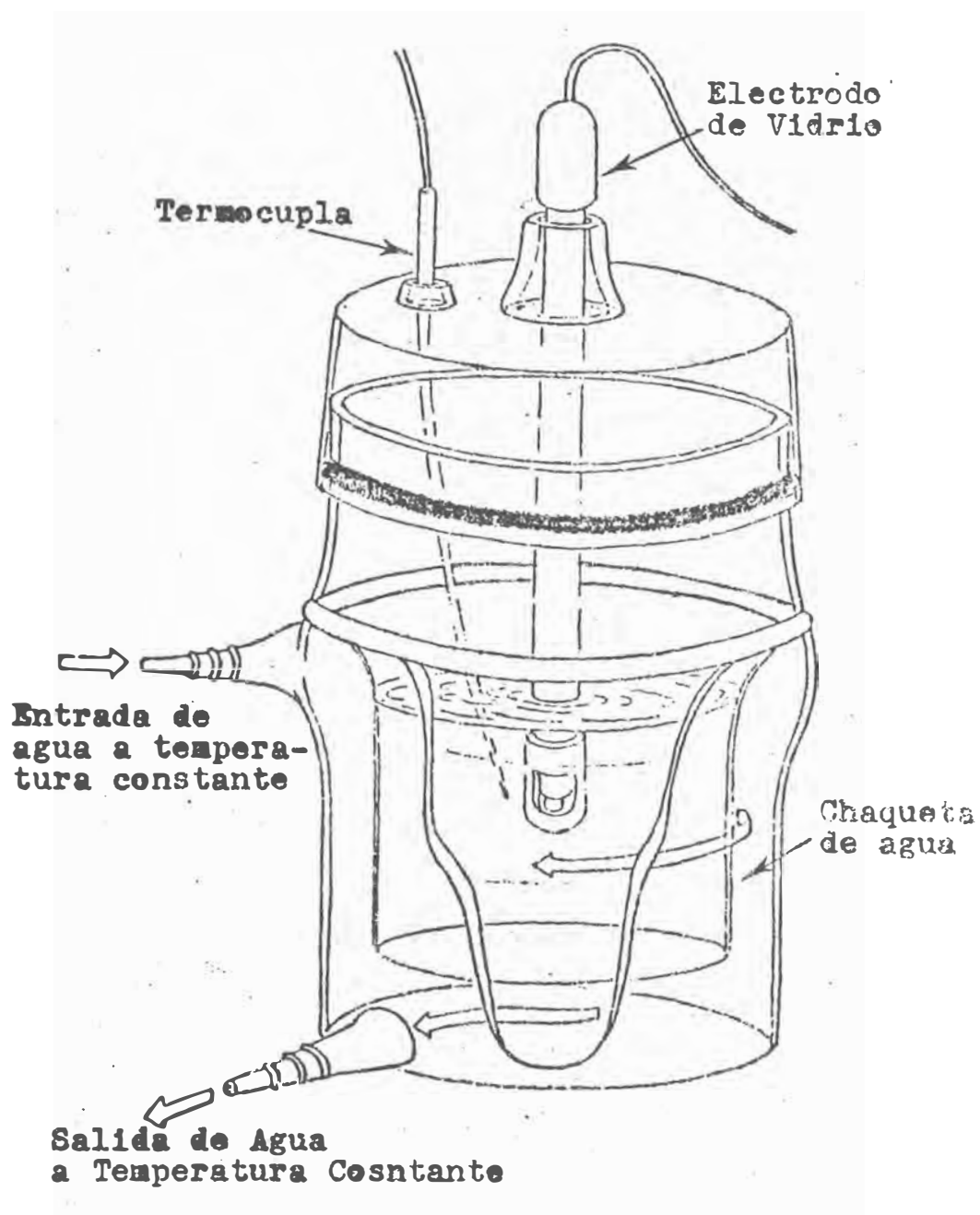


FIG. 6.3 VISTA DEL REACTOR DE VIDRIO

### 6.3.2. Procedimiento

Las soluciones de sulfato de níquel - fueron preparadas disolviendo cantidades - pesadas de cristales de sulfato de níquel ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , Baker Chemical Co 99.6%) y disueltas en agua destilada. Las solucio - nes amoniacaes de níquel fueron prepara - das, manteniendo la relación de sulfato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ , (Baker Chemical Co 99.8%) a  $\text{NiSO}_4$  constante en 4. La relación de amo - nio (del hidróxido de amonio) a níquel fué también constante en 2.

El electrodo de vidrio fué primero ca - librado en una solución buffer (Radiometer Copenhagen tipo S 1316, solución Buffer -pH = 4.01 a 25° C) usando datos de pH/ temperatura suministrados por los fabrican - tes para esta solución de referencia, en - tre los 25° C y 95° C.

Las mediciones fueron realizadas en - tre los 25° C y 90° C en intervalos de 10° C. El baño típicamente requería de me - dia hora a una hora, dependiendo en la mag - nitud de la temperatura requerida, para - alcanzar equilibrio. El electrodo fué con -



TABLA 6.1

pH Predecido y Medidos para el Sistema Ni-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

Temp(°C)	Conc. (Mol)	pH Predecido $\gamma_{\pm}=1$	pH Predecido $\gamma_{\pm} \neq 1$	pH Medido
25	0.1	5.91	5.87	6.08
	0.5	5.86	5.74	5.98
	1.0	5.85	5.69	5.86
30	0.1	5.87	5.82	6.10
	0.5	5.82	5.70	5.90
	1.0	5.81	5.65	5.79
40	0.1	5.78	5.73	6.10
	0.5	5.74	5.62	5.87
	1.0	5.73	5.57	5.61
50	0.1	5.69	5.64	6.02
	0.5	5.66	5.54	5.71
	1.0	5.65	5.50	5.46
60	0.1	5.63	5.57	5.89
	0.5	5.60	5.48	5.53
	1.0	5.59	5.44	5.30
70	0.1	5.57	5.51	5.76
	0.5	5.54	5.43	5.43
	1.0	5.54	5.39	5.16
80	0.1	5.51	5.45	5.67
	0.5	5.49	5.38	5.36
	1.0	5.49	5.35	5.12
90	0.1	5.47	5.41	5.65
	0.5	5.45	5.35	5.37
	1.0	5.45	5.32	5.08
100	0.1	5.46	5.41	-.--
	0.5	5.45	5.35	-.--
	1.0	5.45	5.32	-.--
150	0.1	5.33	5.29	-.--
	0.5	5.32	5.26	-.--
	1.0	5.32	5.24	-.--
200	0.1	5.36	5.33	-.--
	0.5	5.36	5.31	-.--
	1.0	5.36	5.30	-.--

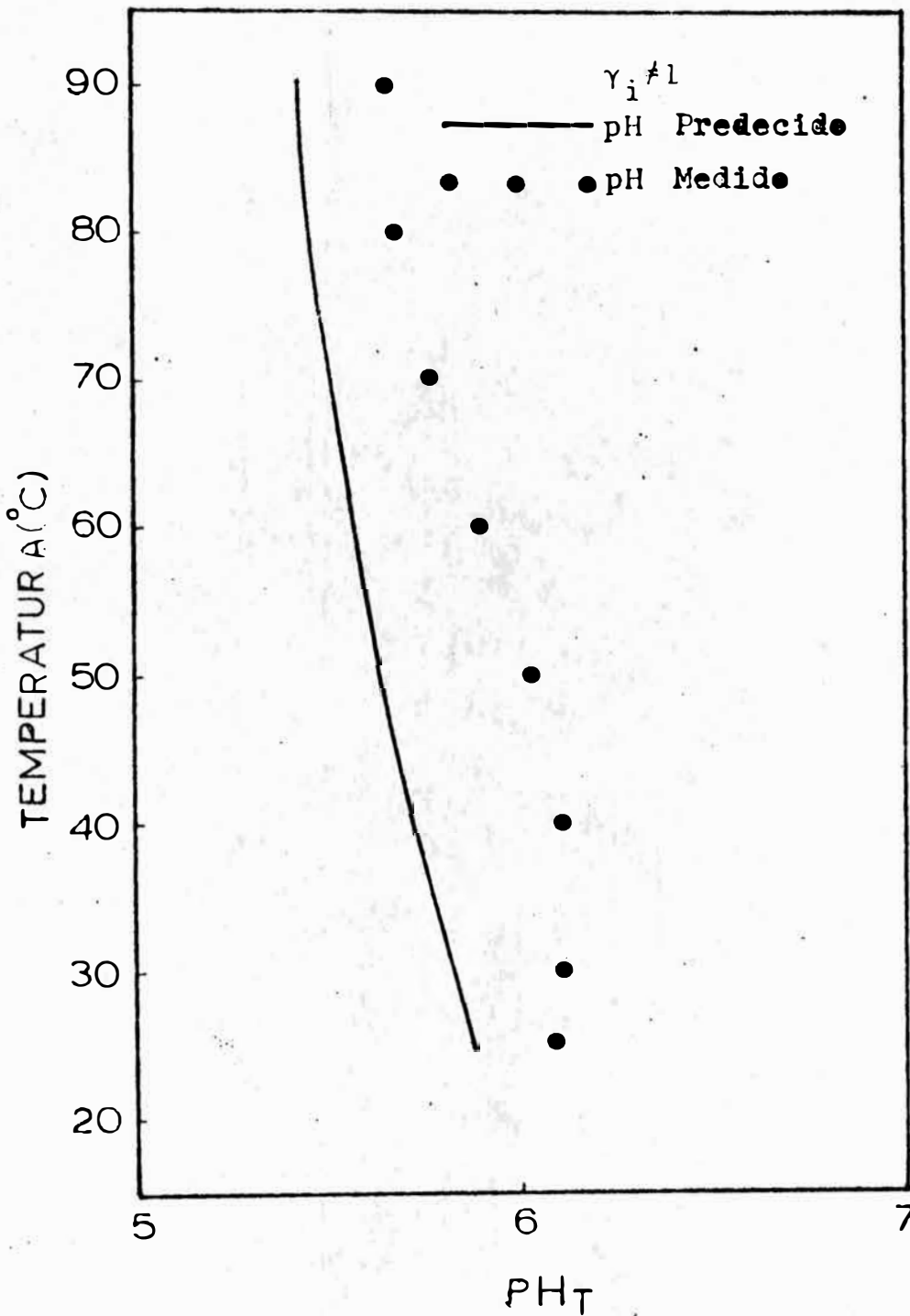


FIG. 6.4 COMPARACION DE VALORES DE  $pH_t$  DETERMINADOS EXPERIMENTALMENTE CON LOS VALORES PREDECIDOS PARA EL SISTEMA  $Ni-SO_4-H_2O$  (0.1 MOLAR).

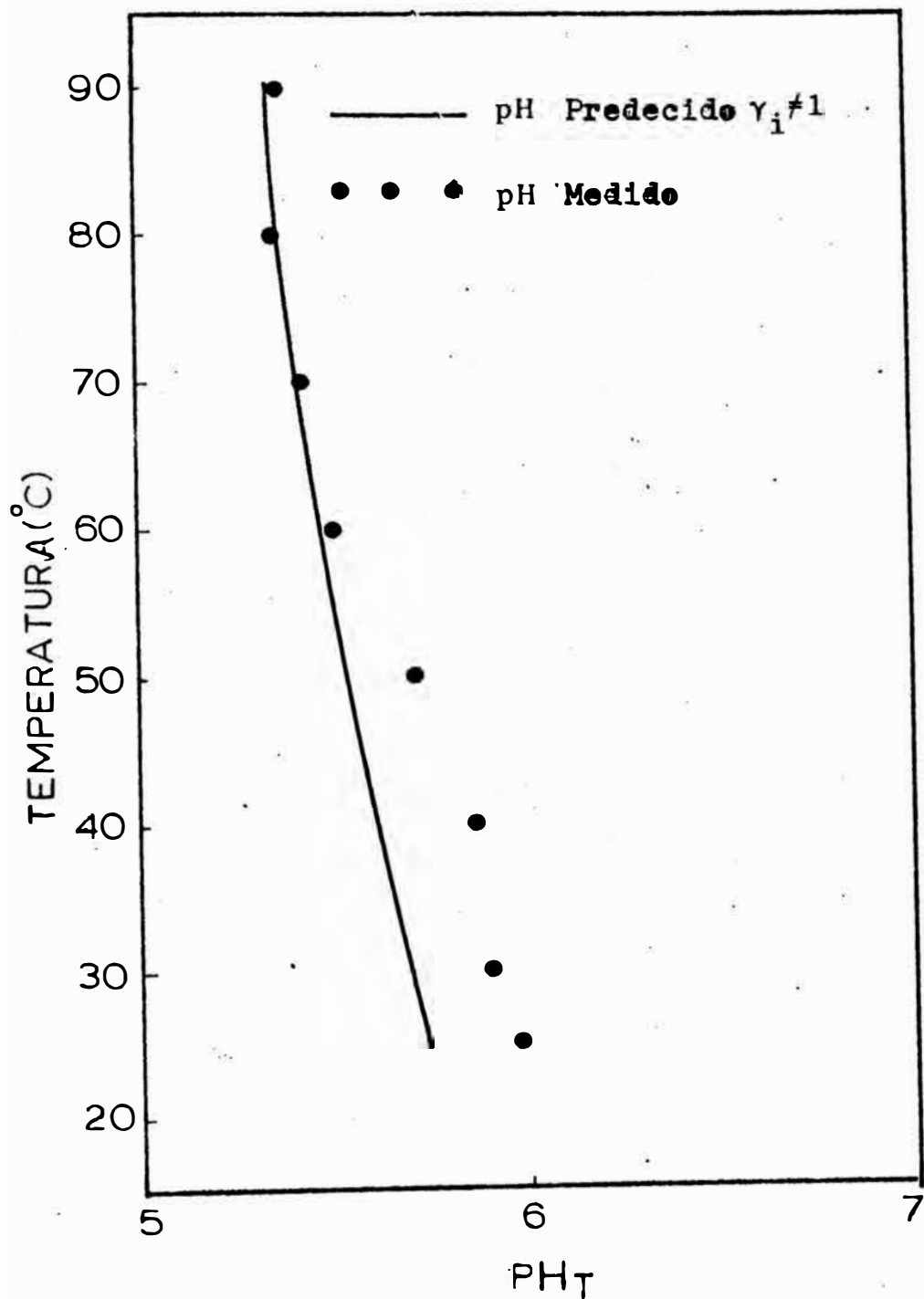


FIG. 6.5 COMPARACION DE VALORES DE  $pH_t$  DETERMINADOS EXPERIMENTALMENTE CON LOS VALORES PREDECIDOS PARA EL SISTEMA  $Ni-SO_4-H_2O$  (0.5 MOLAR).

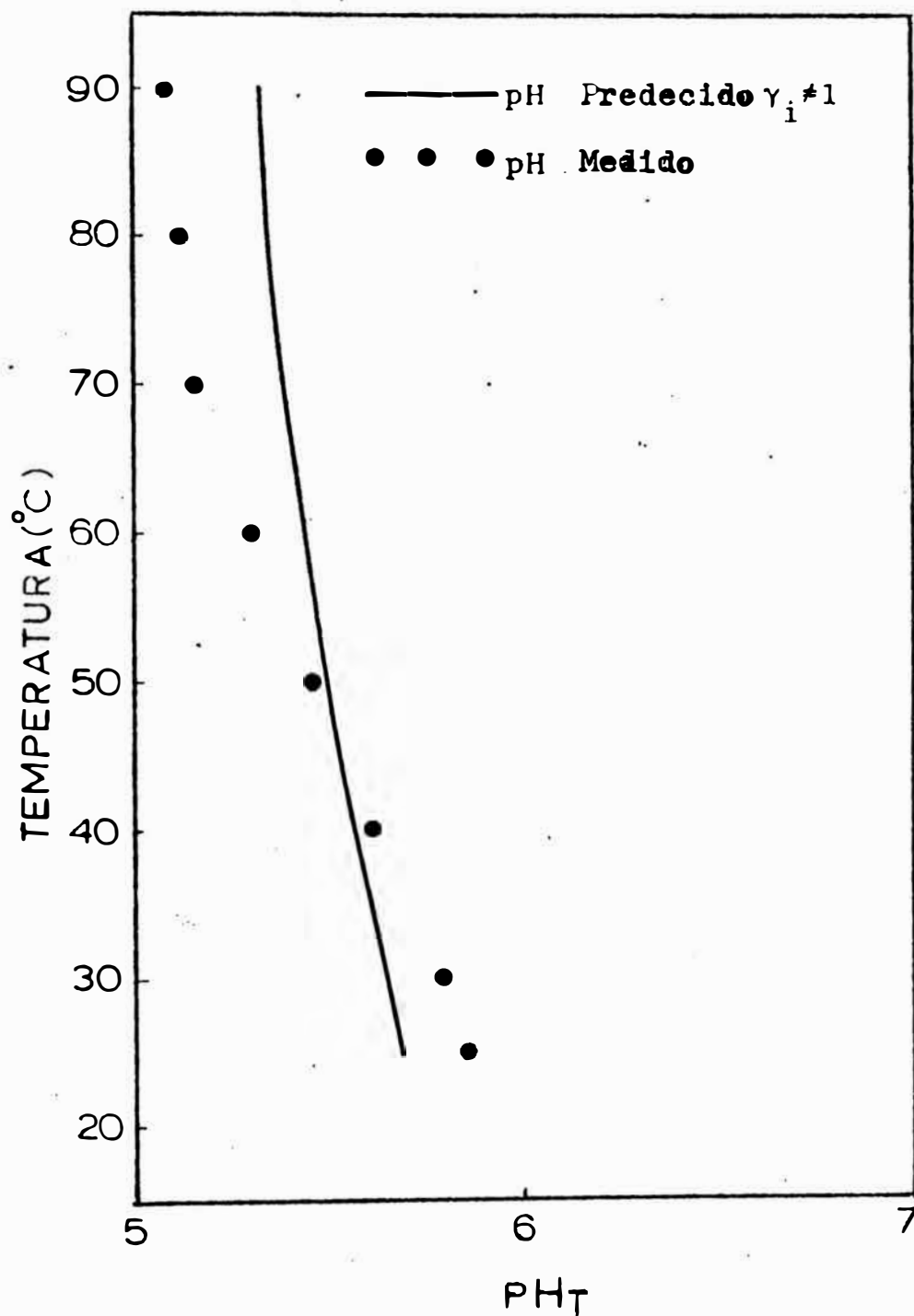


FIG. 6.6 COMPARACION DE VALORES DE  $pH_t$  DETERMINADOS EXPERIMENTALMENTE CON LOS VALORES PREDECIDOS PARA EL SISTEMA  $Ni-SO_4-H_2O$  (1.0 MOLAR).

TABLA 6.2

pH Predecidos y Medidos para el Sistema Ni-NH<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

Temp(°C)	Conc. (Mol)	pH Predecido $\gamma_1=1$	pH Predecido $\gamma_1 \neq 1$	pH Medido
25	0.01	8.09	8.12	8.37
	0.05	7.80	7.84	8.08
	0.10	7.63	7.67	7.91
30	0.01	7.97	7.99	8.14
	0.05	7.69	7.73	7.97
	0.10	7.52	7.56	7.81
40	0.01	7.74	7.77	8.01
	0.05	7.50	7.55	7.75
	0.10	7.35	7.40	7.63
50	0.01	7.52	7.55	7.76
	0.05	7.32	7.36	7.54
	0.10	7.18	7.21	7.43
60	0.01	7.31	7.34	7.51
	0.05	7.14	7.19	7.32
	0.10	7.01	7.05	7.24
70	0.01	7.10	7.13	7.29
	0.05	6.97	7.02	7.11
	0.10	6.86	6.91	7.07
80	0.01	6.89	6.93	7.07
	0.05	6.80	6.86	6.90
	0.10	6.70	6.76	6.93
90	0.01	6.68	6.73	6.89
	0.05	6.63	6.70	6.70
	0.10	6.56	6.62	6.65
100	0.01	6.50	6.55	---
	0.05	6.47	6.54	---
	0.10	6.42	6.49	---
150	0.01	5.60	5.65	---
	0.05	5.60	5.70	---
	0.10	5.60	5.72	---
200	0.01	5.07	5.02	---
	0.05	5.07	5.02	---
	0.10	5.07	5.04	---

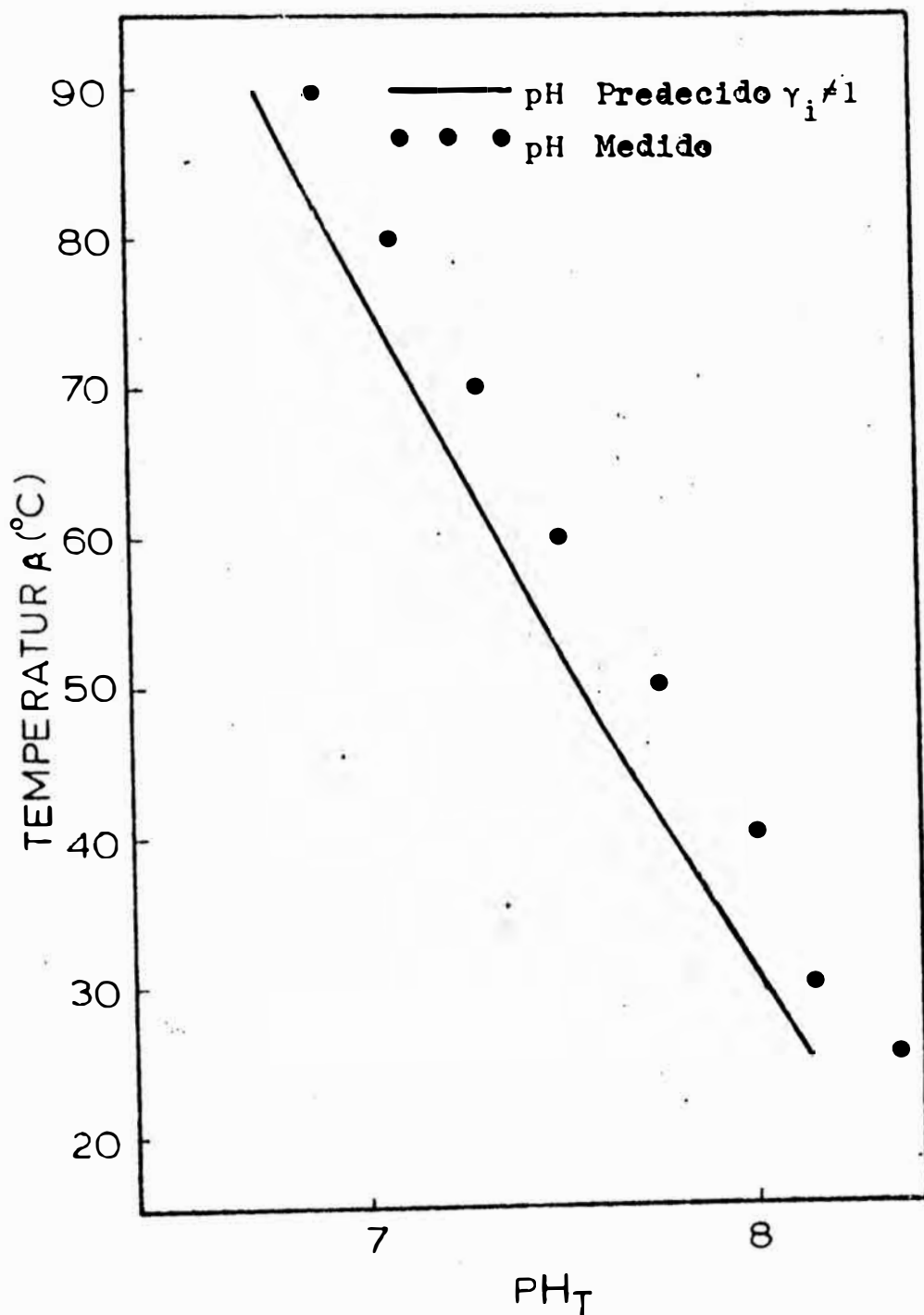


FIG. 6.7 COMPARACION DE VALORES DE  $pH_t$  DETERMINADOS EXPERIMENTALMENTE CON LOS VALORES PREDECIDOS PARA EL SISTEMA  $Ni-SO_4-NH_3-H_2O$  ( $Ni^{TOT} = 0.01, NH_4^{TOT} = 0.1$   $SO_4^{TOT} = 0.5$  MOLAR).

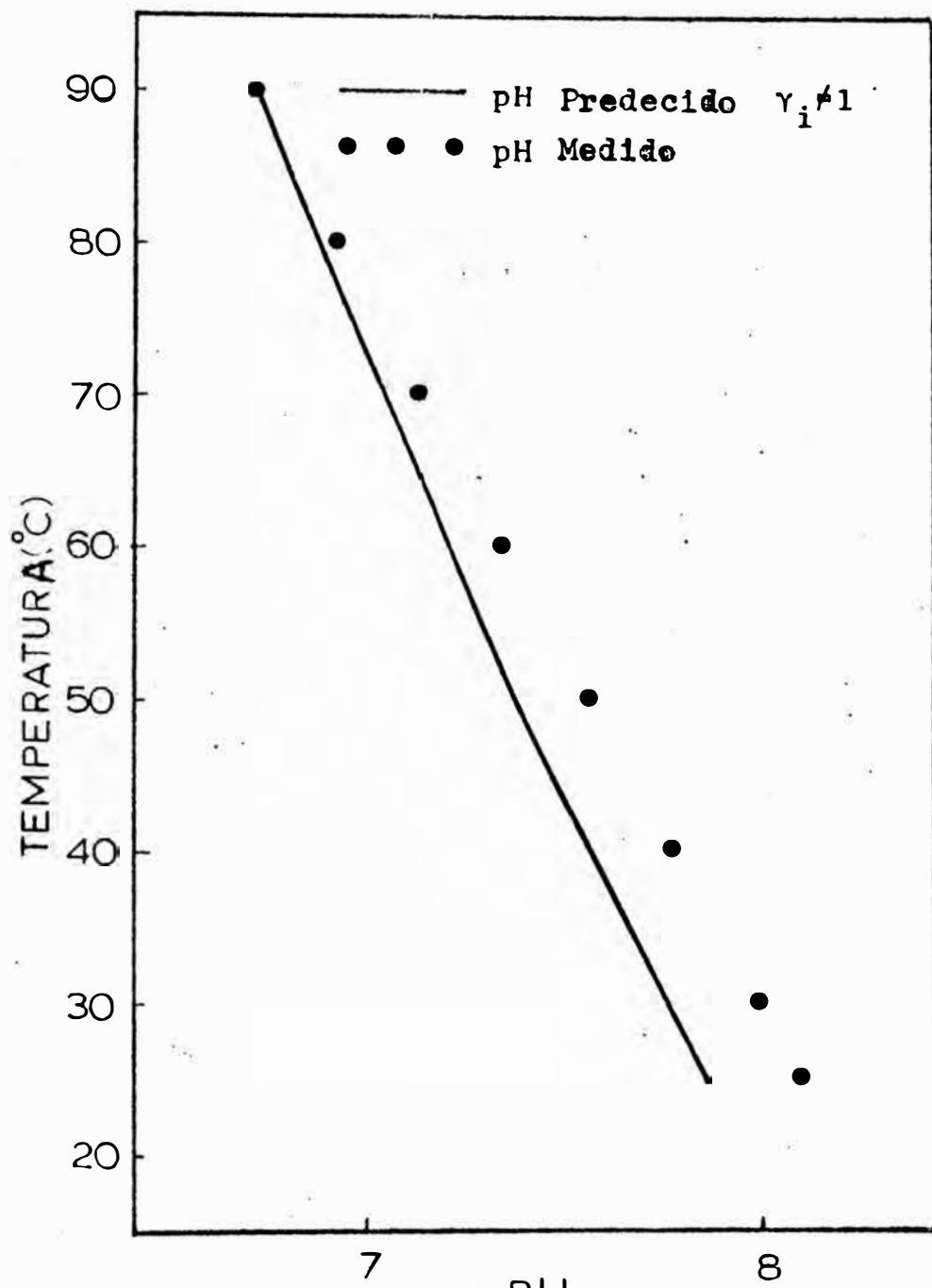


FIG. 6.8 COMPARACION DE VALORES  $pH_T$  DE  $pH_t$  DETERMINADOS EXPERIMENTALMENTE CON LOS VALORES PREDECIDOS PARA EL SISTEMA  $Ni-SO_4-NH_3-H_2O$  ( $Ni^{tot} = 0.05$ ,  $NH_4^{tot} = 0.5$ ,  $SO_4^{tot} = 0.25$  MOLAR).

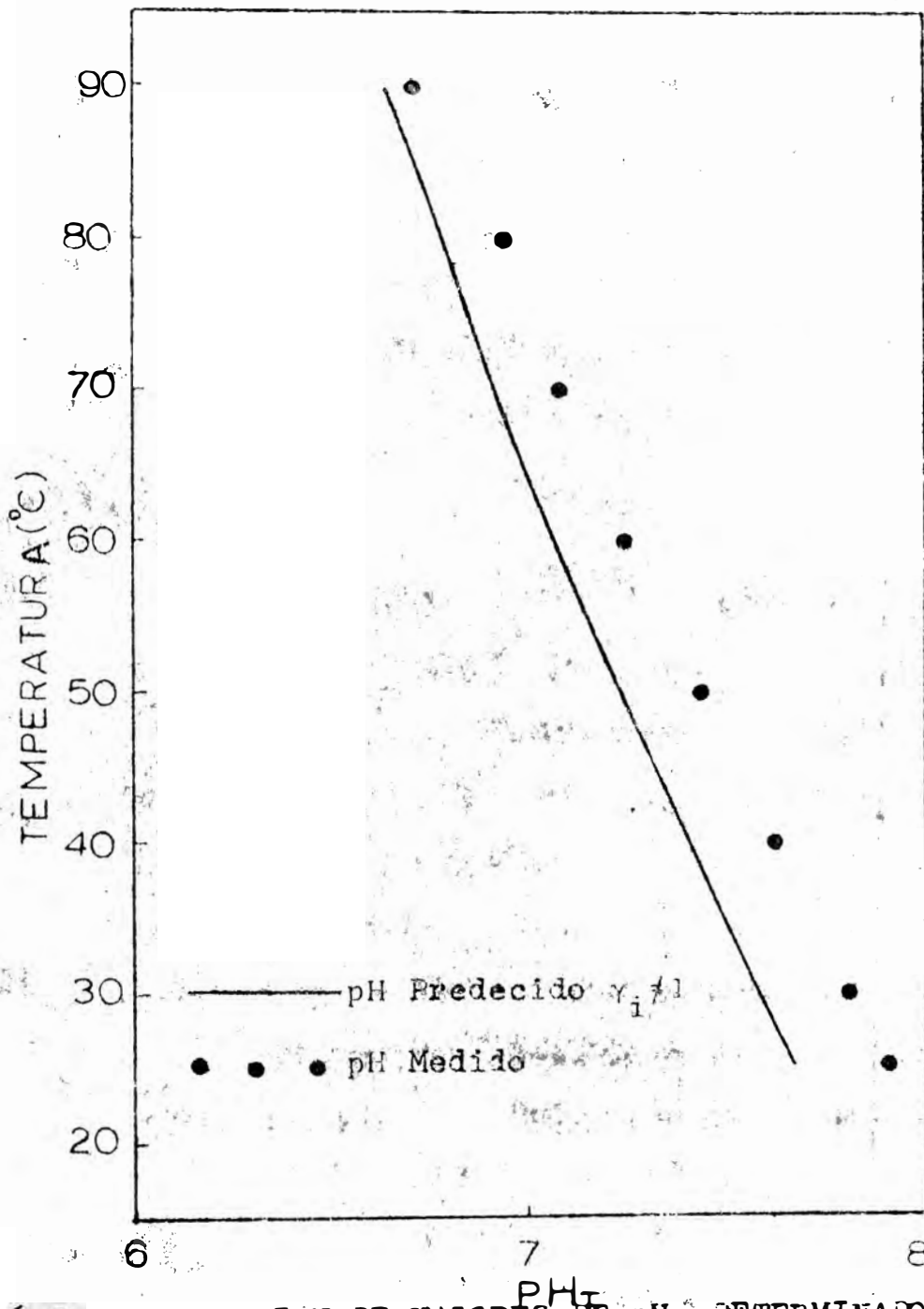


FIG. 6.9 COMPARACION DE VALORES DE  $pH_T$  DETERMINADOS EXPERIMENTALMENTE CON LOS VALORES PREDECIDOS PARA EL SISTEMA  $Ni-SO_4-NH_3-H_2O$  ( $Ni^{tot} = 0.10$ ,  $NH_4^{tot} = 1.1$ ,  $SO_4^{tot} = 0.5$  MOLAR).



siderado estar en equilibrio térmico cuando no habian cambios significantes en las lecturas del pH durante intervalos de 10 minutos, con el registro de la temperatura constante. Fué observado que el electrodo se equilibraba térmicamente por lo menos tan rápido como el baño, desde que no habían cambios significantes en las lecturas del pH una vez que el baño alcanzaba la temperatura requerida.

#### 6.4. Resultados

Los resultados de este experimento, hasta los 90° C de temperatura, son mostrados en la tabla 6.1 y en las figura 6.4 y 6.6 para el sistema Ni-SO<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. En cada figura, los valores predcidos de pH han sido graficados y son comparados con los valores medidos. Se puede ver que al menos hasta los 90° C ellos cercanamente corresponden a los valores predcidos para el sistema Ni-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, hay una desviación de los valores predcidos con los medidos de  $\pm 0.18$  unidades de pH; para una concentración molar de 0.1 M en Ni, todos los valores predcidos caen por debajo de los medidos con una desviación promedio de 0.28 unidades;

para una concentración molar de 0.5 M, a bajas -  
temperaturas, la máxima diferencia es de 0.25 uni  
dades debajo de las medidas pero a altas tempera-  
turas ellos concuerdan mejor (por ejemplo para --  
80-90° C hay una diferencia de solo  $\pm$  0.02 unida-  
des), para una solución 1.0 molar los valores pre-  
decidos caen en ambos lados de los medidos, mos -  
trando una desviación máxima de 0.21 unidades. Pa  
ra el sistema Ni-NH<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O todos los valores  
predecidos caen debajo de los medidos, para las -  
tres composiciones estudiadas, mostrando una máxi  
ma desviación de 0.25 unidades y en promedio de  
0.17. Los valores predecidos concuerdan muy bien  
con los medidos considerando la clase de datos u-  
sados para los propósitos de los cálculos. Además  
que las mediciones pueden estar sujetas a error -  
debido a la impropia calibración del sistema de  
medición de pH (electrodos-medidor de pH) en par-  
ticular al efecto de la variable iso-potencial co  
mo fué previamente discutido en la sección 6.2.2.

## CAPITULO VII

### CONCLUSION

Una discusión final y conclusiones de los resultados - de esta investigación son presentados en este capítulo final. Como es usual en estudios de este tipo muchas preguntas pueden ser originadas las cuales escapan del objetivo - de esta investigación; estas al igual que la ampliación del presente estudio son presentados como sugerencias para subsiguientes trabajos de tesis.

#### 7.1. Discusión y Conclusiones

La discusión y conclusiones de la presente tesis son presentadas en esta sección y son a continuación enumeradas de acuerdo a los objetivos del estudio como fueron planteadas en la introducción.

1. Es esta tesis se ha intentado comparar los diferentes métodos que pueden ser usados en la extrapolación de los valores de la energía libre de Gibbs. De los cinco métodos considerados, los métodos de Criss-Cobble y Khodakovskiy ofrecen excelente capacidad predictiva y ambos pueden ser usados indistintamente. El método de Helgeson parece ser demasiado restrictivo para su uso gene

ral y además no parece ser muy confiable a temperaturas cercanas a los 200° C. El método de Bet-hune y la llamada ecuación de Van't Hoff han sido mostrados ser idénticos y también poco apropiados para su uso general. Hay tal vez unos cuantos casos donde el uso de estas dos últimas técnicas extrapolativas pueden ser justificados.

Ninguno de los métodos de Criss-Cobble y Khodakovskiy poseen alguna ventaja con respecto a la facilidad de su aplicación, aunque desde que el método del principio de correspondencia de Criss y Cobble es basado en observaciones fenomenológicas, en que todos los datos experimentales disponibles fueron usados para obtener las constantes para los varios tipos de especies iónicas, podría ser este método considerado como el mas confiable. En el presente estudio/<sup>no se tiene ninguna</sup>base para la preferencia - en uno ú otro método, lo único que se puede concluir es que el método de Criss-Cobble ha sido usado ampliamente en la literatura técnica en ingles.

2. El uso de datos de energía libre extrapolados a altas temperaturas ha permitido predecir la distribución de especies y pH de electrolitos acuosos a elevadas temperaturas. La compleja in -

teracción entre las varias especies iónicas, tales como las presentadas en el sistema  $\text{Ni-NH}_3\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  hacen muy difícil o más bien imposible poder prever que es lo que podría ocurrir en este sistema. Al resolver las ecuaciones simultáneas de equilibrio con las restricciones de conservación de masas y de carga, es la única forma posible de saber el comportamiento del sistema. Un interesante aspecto de los resultados predecidos es que para las soluciones amoniacales de sulfato de níquel se ha encontrado que la mayor parte del níquel está en forma de sulfato de níquel (sin disociar  $\text{NiSO}_4$ ). Este resultado es de considerable importancia en la reducción con hidrógeno del níquel en este tipo de sistema en términos del mecanismo de precipitación del níquel.

3. Los resultados de los valores de pH medidos deben alentar mayores ímpetus en su perfección, tal vez primeramente abocarse a mediciones de pH a elevadas temperaturas y luego perfeccionar métodos de predicción de datos termodinámicos a elevadas temperaturas (valores de energía libre y coeficiente de actividad) usados en el modelo. Es interesante notar que los métodos para predecir coeficientes de actividad a altas resisten --

cias iónicas no son tan confiables como aquellos a bajas resistencias iónicas, aunque el problema es aliviado en algo por la disminución en disociación (disminución en resistencia iónica) la cual tiende a ocurrir a elevadas temperaturas. Con respecto a las mediciones de pH a elevadas temperaturas se puede decir que el uso de electrodos apropiados a una temperatura dada es relativamente simple, sin embargo cuando el electrodo tiene que ser usado a otras temperaturas sin recalibración se requiere de mayor ingenio. Con el diseño presente de medidores de pH en los cuales se puede corregir el punto iso-pH es tal vez la mejor solución (muchos buenos medidores de pH no tienen esta característica y el punto iso-pH es en efecto fijo, generalmente a  $\text{pH} = 7$ ). Es concebible que en el futuro sea posible programar las características del electrodo dentro del "medidor de pH" de tal forma que regulando la temperatura sea posible leer el valor de pH automáticamente determinado en conjunto con la señal emitida por el electrodo.

## 7.2. Recomendaciones para futuras Investigaciones

1. La recomendación mas inmediata sería re - investigar los mecanismos de precipitación del ni

quel a partir de soluciones amoniacaes de sulfato de niquel.

2. Ampliar el presente modelo incluyendo reacciones de precipitación considerando información sobre el producto de solubilidad para fases sólidas que problamente puedan ser precipitadas.

3. Perfeccionar la presente técnica de medición de pH, utilizando mejor instrumentación y --re--chequear los resultados presentados. Realizar mediciones a elevadas temperaturas in situ (especialmente utilizando electrodos que puedan operar hasta los 150° C que actualmente hay disponibles en el mercado), en los cuales el problema originado por la elevada presión en el sistema pueda ser resuelta.

## APENDICE I

CALCULO A ELEVADAS TEMPERATURAS DEL EQUILIBRIO  $\text{HSO}_4^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$  HASTA LOS 300° C USANDO CINCO DIFERENTES METODOS DE EXTRAPOLACION DE DATOS TERMODINAMICOS.

### METODO DE CRISS-COBLE

Usando los valores de  $G^\circ(25)$  y  $S^\circ(25)$  de la tabla I-1, el cambio de la energía libre standard y el cambio de entropía a los 25° C para la reacción bajo estudio puede ser calculado:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ(25) &= G_{\text{SO}_4^{2-}}^\circ + G_{\text{H}^+}^\circ - G_{\text{HSO}_4^-}^\circ \\ &= -177970 + 180690 = 2720 \text{ cal/mol}\end{aligned}$$

$$\text{y } \Delta \bar{S}^\circ(25) = 14.8 - 5.0 - 36.5 = -26.7 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K}$$

Los valores para  $C_p \Big|_{25}^T$  obtenidos por Criss y Cobble en el caso de las especies iónicas son mostradas en la tabla I-2 a partir de estos datos los valores  $C_p^\circ \Big|_{25}^T$  en cal/mol  $^\circ\text{K}$  pueden ser calculados:

$$\Delta C_p^\circ \Big|_{25}^{60} = -63$$

$$\Delta C_p^\circ \Big|_{25}^{100} = -67$$

$$\Delta C_p^\circ \Big|_{25}^{150} = -54$$

$$\Delta C_p^\circ \Big|_{25}^{200} = -61$$



TABLA I - 1

Resumen de Datos para las Especies Participantes en la Reacción  $\text{HSO}_4^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$  (datos tomados de la Refer. 45)

Especies	$F^0(25)$ cal/mol	$F^0(25)$ cal/deg-mol	$F^0(25)$ cal/mol	$F^0(25)$ cal/deg-mol
$\text{HSO}_4^-$	-180699	31.5	-212080	36.5
$\text{SO}_4^{2-}$	-177576	4.0	-217310	14.8
$\text{H}^+$	0	0	0	-5.0

TABLA I - 1

Valores de las Capacidades Caloríficas Parciales Molares para las Especies Participantes en la Reacción  $\text{HSO}_4^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$  (Datos tomados de la ref. 29)

Especies	$C_p^0(60)$ P 25	$C_p^0(100)$ P 25	$C_p^0(150)$ P 25	$C_p^0(200)$ P 25
$\text{HSO}_4^-$	-13	-10	-18	-18
$\text{SO}_4^{2-}$	-99	-108	-105	-114
$\text{H}^+$	+23	+31	+33	+35

luego usando la ecuación 3.23, los valores de  $\Delta G^{\circ}(T)$  en cal/mol pueden ser evaluados

$$\Delta G^{\circ}(60) = 3765$$

$$\Delta G^{\circ}(100) = 5291$$

$$\Delta G^{\circ}(150) = 7293$$

$$\Delta G^{\circ}(200) = 10028$$

La extrapolación de  $\Delta G^{\circ}$  hasta los 300° C requiere de dos etapas adicionales: después de calcular  $\Delta G^{\circ}(200)$  usando  $\Delta C_p^{\circ}|_{25}^{200}$  se puede evaluar  $\Delta S^{\circ}(250)$  utilizando la ecuación 3.17, a continuación  $\Delta C_p^{\circ}|_{200}^{250}$  puede ser calculado usando la expresión 3.20 y por tanto  $\Delta G^{\circ}(250)$  puede ser determinado, finalmente el cálculo de  $\Delta S^{\circ}(300)$  y de  $\Delta C_p^{\circ}|_{250}^{300}$  permiten que  $\Delta G^{\circ}(300)$  sea determinado. Las siguientes cifras adicionales fueron calculadas de este modo:

$$\Delta C_p^{\circ}|_{200}^{250} = -49 \text{ cal/mol} - ^{\circ}\text{K}$$

$$\Delta C_p^{\circ}|_{250}^{300} = -59 \text{ cal/mol} - ^{\circ}\text{K}$$

y finalmente

$$\Delta G^{\circ}(250) = 13353 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^{\circ}(300) = 17234 \text{ cal/mol}$$

#### LA ECUACION DE VAN'T HOFF

La expresión de Van't Hoff

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2}$$

integrada asumiendo que  $\Delta H^\circ$  es independiente de la temperatura y sustituyendo la constante R y T se deduce que:

$$\ln K_{50} = \ln K_{25} + 0.177 \Delta H^\circ$$

$$\ln K_{100} = \ln K_{25} + 0.339 \Delta H^\circ$$

$$\ln K_{150} = \ln K_{25} + 0.499 \Delta H^\circ$$

$$\ln K_{200} = \ln K_{25} + 0.624 \Delta H^\circ$$

$$\ln K_{250} = \ln K_{25} + 0.727 \Delta H^\circ$$

$$\ln K_{300} = \ln K_{25} + 0.810 \Delta H^\circ$$

donde  $\Delta H^\circ = -217.320 + 212.080 = -5.240 \text{ K cal}$

y  $\ln K_{25} = -4.5936$

a partir de  $\ln K_T$ ,  $\Delta G^\circ(T)$  en cal/mol puede ser calculado

usando  $\Delta G^\circ(T) = -RT \ln K_T$

$$\Delta G^\circ(60) = 3655$$

$$\Delta G^\circ(100) = 4723$$

$$\Delta G^\circ(150) = 6059$$

$$\Delta G^\circ(200) = 7394$$

$$\Delta G^\circ(250) = 8732$$

$$\Delta G^\circ(300) = 10066$$

TABLA I 3

Resumen del Cálculo de la Entropía Absoluta de Bethune

Species	$S^{\circ}(25)$ cal/°K.mol	$S_{dB}^{\circ}$ cal/°K.mol
$\text{HSO}_4^-$	31.5	35.98
$\text{SO}_4^{2-}$	4.8	13.76
$\text{H}^+$	0.0	-4.48

La entropía estándar  $S_{dB}^{\circ}$  en la escala de Bethune fué calculada usando:  $S_{dB}^{\circ} = S^{\circ}(25) + n(-4.48)$  cal/mol. °K y luego  $\Delta S^{\circ}$  para la reacción puede ser evaluada y esta dada por:

$$\Delta S^{\circ} = S_{dB}^{\circ}(\text{SO}_4^{2-}) + S_{dB}^{\circ}(\text{H}^+) - S_{dB}^{\circ}(\text{HSO}_4^-)$$

$$\Delta S^{\circ} = 13.76 - 4.48 + 35.98 = -26.7 \text{ cal/}^{\circ}\text{K.mol}$$

usando la ecuación  $\left[\frac{dE^{\circ}}{dT}\right]_{th} = \frac{\Delta S^{\circ}}{nF}$

$$\text{por tanto } \left[\frac{dE^{\circ}}{dT}\right]_{th} = - \frac{26.7 \times 100}{23080} = - 1.1578 \text{ mV/}^{\circ}\text{C}$$

y  $E^{\circ}(T)$  puede ser estimado usando la fórmula

$$E^{\circ}(T) = E^{\circ}(298) + \left[\frac{dE^{\circ}}{dT}\right]_{th} \cdot T$$

en donde  $E^{\circ} 298 = - 0.1180$  voltios

dinalmente,  $\Delta G^{\circ}(T)$  en cal/mol puede ser obtenido usando

$$\Delta G^{\circ}(T) = - nFE^{\circ}(T) :$$

$$\Delta G^{\circ}(60) = 3655$$

$$\Delta G^{\circ}(100) = 4723$$

$$\Delta G^{\circ}(150) = 6058$$

$$\Delta G^{\circ}(200) = 7393$$

$$\Delta G^{\circ}(250) = 8735$$

$$\Delta G^{\circ}(300) = 10063$$

### METODO DE KHODAKOVSKIY

En el método de Khodakovskiy los siguientes valores del calor específico parcial molar fueron usados:

$$C_p^{\circ} (\text{HSO}_4^-, 298) = -17 \text{ cal/mol} \cdot ^{\circ}\text{K}$$

$$C_p^{\circ} (\text{SO}_4^-, 298) = -72 \text{ cal/mol} \cdot ^{\circ}\text{K}$$

$$C_p^{\circ} (\text{H}^+, 298) = 0 \text{ (por definición)}$$

$$\Delta C_p^{\circ} = \frac{-72}{298} T + \frac{17}{298} T = -\frac{55}{298} T \text{ cal/mol} \cdot ^{\circ}\text{K}$$

$$\text{y } \Delta S^{\circ}(25) = 4.8 - 31.5 = -26.7 \text{ cañ/mol } ^{\circ}\text{K}$$

$$\Delta G^{\circ}(25) = 2720 \text{ cal/mol}$$

reemplazando estos valores en la ecuación 3.10 e integrando:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ}(T) = & \Delta G^{\circ}(25) - \Delta S^{\circ}(25) [T - T(25)] - \frac{27.5}{298} [T^2 - T^2(25)] \\ & + T \frac{55}{298} [T - T(25)] \quad \text{cal/mol} \end{aligned}$$

Finalmente:

$$\Delta G^{\circ} (60) = 3768$$

$$\Delta G^{\circ} (100) = 5242$$

$$\Delta G^{\circ} (150) = 7499$$

$$\Delta G^{\circ} (200) = 10219$$

$$\Delta G^{\circ} (250) = 13399$$

$$\Delta G^{\circ} (300) = 17041$$

### METODO DE HELGESON

Para este método, la ecuación (3.37) fué usada y los -  
siguientes valores de  $\Delta G^{\circ}(T)$  en cal/mol fueron obtenidos:

$$\Delta G^{\circ} (60) = 3732$$

$$\Delta G^{\circ} (100) = 5117$$

$$\Delta G^{\circ} (150) = 7279$$

$$\Delta G^{\circ} (200) = 10110$$

$$\Delta G^{\circ} (250) = 14047$$

$$\Delta G^{\circ} (300) = 20304$$

## APENDICE II

```

10 REM***PROGRAM TO CALCULATE THE DISSOLUTION OF CO2 FROM***
20 REM***THE ATMOSPHERE IN DISTILLED WATER***
30 FOR I=1 TO 3
40 READ K[I]
50 DATA -11.37,-10.3,-14
60 K[I]=10*K[I]
70 NEXT I
80 X=1E-05
90 F=X+3-(K[1]+K[3])*X-2*K[1]*K[2]
100 F1=3*X+2-K[1]-K[3]
110 Y=X-(F/F1)
120 IF ABS((Y-X)/Y)<1E-04 THEN 160
130 X=Y
140 GOTO 90
150 WRITE (8,*)"THE SOLUTION IS:"
160 P[1]=X
170 P[2]=-LGT(X)
180 P[3]=K[1]/X
190 P[4]=K[1]*K[2]/X+2
200 P[5]=K[3]/X
210 P[6]=1/2*(P[1]+P[3]+4*P[4]+P[5])
220 P[7]=P[3]+P[5]+2*P[4]
230 FOR J=1 TO 7
240 NEXT J
250 WRITE (8,*)
260 WRITE (8,*)"H+      ="X
270 WRITE (8,*)"PH      ="P[2]
280 WRITE (8,*)"HCO3-="P[3]
290 WRITE (8,*)"CO3    ="P[4]
300 WRITE (8,*)"OH-    ="P[5]
310 WRITE (8,*)"IONIC STRENGTH="P[6]
320 WRITE (8,*)"NEGATIVE CHARGES="P[7]
330 END

```

```

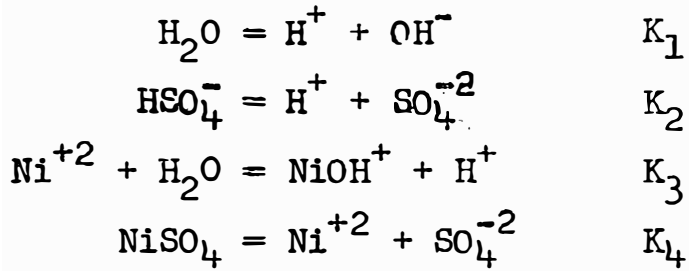
H+      = 2.06789E-06
PH      = 5.684470858
HCO3-   = 2.06287E-06
CO3     = 4.99972E-11
OH-     = 4.83585E-09
IONIC STRENGTH= 2.06790E-06
NEGATIVE CHARGES= 2.06781E-06

```

### APENDICE III

DISTRIBUCION DE ESPECIES PARA EL SISTEMA Ni-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

#### Reacciones Químicas Consideradas



#### Constantes de Equilibrio

$$\frac{K_1}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-}} = K_1^0 = \{ \text{H}^+ \} \{ \text{OH}^- \} \quad \text{A III - 1}$$

$$\frac{K_2 \gamma_{\text{HSO}_4^-}}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{SO}_4^{-2}}} = K_2^0 = \frac{\{ \text{H}^+ \} \{ \text{SO}_4^{-2} \}}{\{ \text{HSO}_4^- \}} \quad \text{A III - 2}$$

$$\frac{K_3 \gamma_{\text{Ni}^{+2}}}{\gamma_{\text{NiOH}^+} \gamma_{\text{H}^+}} = K_3^0 = \frac{\{ \text{NiOH}^+ \} \{ \text{H}^+ \}}{\{ \text{Ni}^{+2} \}} \quad \text{A III - 3}$$

$$\frac{K_4 \gamma_{\text{NiSO}_4}}{\gamma_{\text{Ni}^{+2}} \gamma_{\text{SO}_4^{-2}}} = K_4^0 = \frac{\{ \text{Ni}^{+2} \} \{ \text{SO}_4^{-2} \}}{\{ \text{NiSO}_4 \}} \quad \text{A III - 4}$$

#### Balance de Masa para Ni

$$\text{Ni}^{\text{TOT}} = N = \{ \text{Ni}^{+2} \} + \{ \text{NiOH}^+ \} + \{ \text{NiSO}_4 \} \quad \text{A III - 5}$$



Balance de Masa para SO<sub>4</sub>

$$SO_4^{TOT} = N = \{SO_4^{-2}\} + \{HSO_4^{-}\} + \{NiSO_4\} \quad A \text{ III} - 6$$

Ecuación de Electroneutralidad

$$2 \{Ni^{+2}\} + \{H^{+}\} + \{NiOH^{+}\} = 2 \{SO_4^{-2}\} + \{OH^{-}\} + \{HSO_4^{-}\} \quad A \text{ III} - 7$$

Las ecuaciones A III - 1 y A III - 7 pueden ser reducidas a tres ecuaciones con tres incógnitas

$$F1 : 2X_1 + X_2 + K_3^0 \frac{X_1}{X_2} - 2X_3 - \frac{K_1^0}{X_2} - \frac{X_2 X_3}{K_2^0} = 0$$

$$F2 : X_1 + K_3^0 \frac{X_1}{X_2} + \frac{X_1 X_3}{K_4^0} - N = 0$$

$$F3 : X_3 + \frac{X_2 X_3}{K_2^0} + \frac{X_1 X_3}{K_4^0} - N = 0$$

Donde las incógnitas son definidas por

$$\begin{aligned} X_1 &= Ni^{+2} \\ X_2 &= H^{+} \\ X_3 &= SO_4^{-2} \end{aligned}$$

Derivadas Requeridas para Aplicar el Método de Newton-Raphson

$$\frac{dF_1}{dX_1} = 2 + \frac{K_3^0}{X_2}$$

$$\frac{dF_1}{dX_2} = 1 - \frac{K_3^0 X_1}{X_2^2} + \frac{K_1^0}{X_2^2} - \frac{X_3}{K_2^0}$$

$$\frac{dF_1}{dX_3} = -2 - \frac{X_2}{K_2^0}$$

$$\frac{dF_2}{dX_1} = 1 + \frac{K_3^0}{X_2} + \frac{X_3}{K_4^0}$$

$$\frac{dF_2}{dX_2} = -\frac{K_3^0 X_1}{X_2^2}$$

$$\frac{dF_2}{dX_3} = \frac{X_1}{K_4^0}$$

$$\frac{dF_3}{dX_1} = \frac{X_3}{K_4^0}$$

$$\frac{dF_3}{dX_2} = \frac{X_3}{K_2^0}$$

$$\frac{dF_3}{dX_3} = 1 + \frac{X_2}{K_2^0} + \frac{X_1}{K_4^0}$$

```

10 REM***PROGRAM TO CALCULATE THE SPECIES DISTRIBUTION IN A SOLUTION***
20 REM***PREPARED BY DILUTING N MOLES OF NISO4 IN 1 LITER***
30 REM***OF DISTILLED WATER***
40 DIM D[3,3],Z[3,1],F[3,1],X[3,1],E[3,3]
50 K1=1
60 FOR K=1 TO 11
70 FOR I=1 TO 4
80 IF K>K1 THEN 230
90 READ K[I]
100 DATA -14,-1.97,-9.67,-2.27
110 DATA -13.83,-2.05,-9.52,-2.32
120 DATA -13.53,-2.18,-9.24,-2.42
130 DATA -13.26,-2.3,-8.97,-2.53
140 DATA -13.02,-2.43,-8.72,-2.64
150 DATA -12.8,-2.57,-8.48,-2.76
160 DATA -12.6,-2.7,-8.25,-2.88
170 DATA -12.42,-2.84,-8.04,-3.01
180 DATA -12.27,-3.05,-7.83,-3.15
190 DATA -11.64,-3.69,-6.95,-3.83
200 DATA -11.31,-4.49,-6.22,-4.63
210 K[I]=10*K[I]
220 GOTO 240
230 READ A[I]
240 NEXT I
250 NEXT K
260 MAT D=ZER[3,3]
270 MAT Z=ZER[3,1]
280 MAT F=ZER[3,1]
290 MAT X=ZER[3,1]
300 MAT E=ZER[3,3]
310 REM READ FIRST GUESS
320 READ X[1,1],X[2,1],X[3,1]
330 DATA 0.03,1.6E-06,0.03
340 FOR V=1 TO 3
350 READ N[V]
360 DATA 0.1,0.5,1
370 M=0
380 AI=1
390 REM CALCULATE DERIVATIVES
400 D[1,1]=2+K[3]/X[2,1]
410 D[1,2]=1-K[3]*X[1,1]/X[2,1]+2+K[1]/X[2,1]+2-X[3,1]/K[2]
420 D[1,3]=-2-X[2,1]/K[2]
430 D[2,1]=1+K[3]/X[2,1]+X[3,1]/K[4]
440 D[2,2]=-K[3]*X[1,1]/X[2,1]+2
450 D[2,3]=X[1,1]/K[4]
460 D[3,1]=X[3,1]/K[4]
470 D[3,2]=X[3,1]/K[2]
480 D[3,3]=1+X[2,1]/K[2]+X[1,1]/K[4]
490 REM CALCULATE FUNCTIONS
500 F[1,1]=2*X[1,1]+X[2,1]+K[3]*X[1,1]/X[2,1]-2*X[3,1]
510 F[1,1]=F[1,1]-K[1]/X[2,1]-X[2,1]*X[3,1]/K[2]
520 F[2,1]=X[1,1]+K[3]*X[1,1]/X[2,1]+X[1,1]*X[3,1]/K[4]-N[V]
530 F[3,1]=X[3,1]+X[2,1]*X[3,1]/K[2]+X[1,1]*X[3,1]/K[4]-N[V]
540 REM MATRIX OPERATION

```

```

550 MAT F=(-1)*F
560 MAT E=INV(D)
570 MAT Z=E*F
580 L=0
590 FOR I=1 TO 3
600 X[I,1]=X[I,1]+Z[I,1]
610 IF ABS(Z[I,1]/X[I,1])<1E-04 THEN 630
620 L=L+1
630 NEXT I
640 M=M+1
650 IF M>50 THEN 1000
660 IF L>0 THEN 400
670 Y[1]=X[1,1]*X[3,1]/K[4]
680 Y[2]=K[3]*X[1,1]/X[2,1]
690 Y[3]=X[2,1]*X[3,1]/K[2]
700 Y[4]=K[1]/X[2,1]
710 Y[5]=-LGT(X[2,1]*A1)
720 Y[6]=1/2*(4*X[1,1]+X[2,1]+4*X[3,1]+Y[2]+Y[3]+Y[4])
730 Y[7]=2*X[1,1]+X[2,1]+Y[2]
740 Y[8]=2*X[3,1]+Y[4]+Y[3]
750 Y[9]=X[1,1]+Y[2]+Y[1]
760 Y[10]=X[3,1]+Y[3]+Y[1]
770 WRITE (8,*)
780 WRITE (8,*)
790 WRITE (8,*)"INITIAL NI="N[V]
800 WRITE (8,*)"NI++ ="X[1,1]
810 WRITE (8,*)"H+ ="X[2,1]
820 WRITE (8,*)"PH ="Y[5]
830 WRITE (8,*)"SO4NI="Y[1]
840 WRITE (8,*)"NIOH ="Y[2]
850 WRITE (8,*)"SO4 ="X[3,1]
860 WRITE (8,*)"HSO4 ="Y[3]
870 WRITE (8,*)"OH ="Y[4]
880 WRITE (8,*)"IONIC STRENGTH="Y[6]
890 WRITE (8,*)"POSITIVE CHARGES ="Y[7]
900 WRITE (8,*)"NEGATIVE CHARGES ="Y[8]
910 WRITE (8,*)"TOTAL NICKEL="Y[9]
920 WRITE (8,*)"TOTAL SULFATE="Y[10]
930 FOR J=1 TO 10
940 NEXT J
950 NEXT V
960 K1=K1+1
970 IF K1>11 THEN 1020
980 RESTORE
990 GOTO 60
1000 WRITE (8,*)"NO OF ITERATIONS EXCEDEED"
1010 MAT PRINT X,Z
1020 END

```

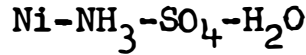
INITIAL NI= 0.1  
NI++ = 0.000642880  
H+ = 1.22940E-06  
OH = 5.219396540  
SO4NI = 0.079353531  
NIOH = 3.53935E-06  
SO4 = 0.029644101  
H2SO4 = 2.36859E-06  
OH = 8.13404E-09  
IONIC STRENGTH= 0.082577559  
POSITIVE CHARGES = 0.041290579  
NEGATIVE CHARGES = 0.041290579  
TOTAL NICKEL= 0.1  
TOTAL SULFATE= 0.1

INITIAL NI= 0.5  
NI++ = 0.049201841  
H+ = 1.37220E-06  
OH = 5.362532110  
SO4NI = 0.450790493  
NIOH = 7.66592E-06  
SO4 = 0.049203206  
H2SO4 = 6.30191E-06  
OH = 7.28758E-09  
IONIC STRENGTH= 0.196317766  
POSITIVE CHARGES = 0.098412720  
NEGATIVE CHARGES = 0.098412720  
TOTAL NICKEL= 0.5  
TOTAL SULFATE= 0.500000000

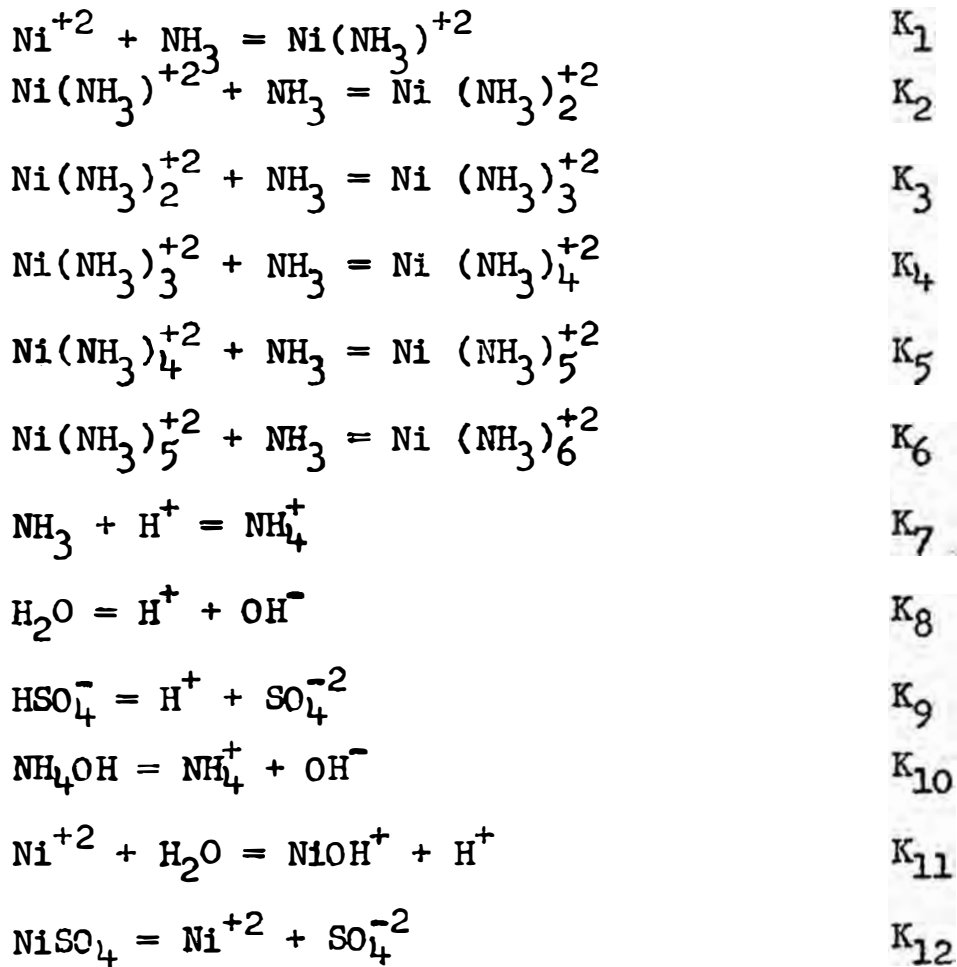
INITIAL NI= 1  
NI++ = 0.079645493  
H+ = 1.41083E-06  
OH = 5.350524953  
SO4NI = 0.929343891  
NIOH = 1.07955E-05  
SO4 = 0.079646307  
H2SO4 = 2.30181E-06  
OH = 7.98892E-09  
IONIC STRENGTH= 0.282595134  
POSITIVE CHARGES = 0.141302923  
NEGATIVE CHARGES = 0.141302923  
TOTAL NICKEL= 1  
TOTAL SULFATE= 1

APENDICE IV

DISTRIBUCION DE ESPECIES PARA EL SISTEMA

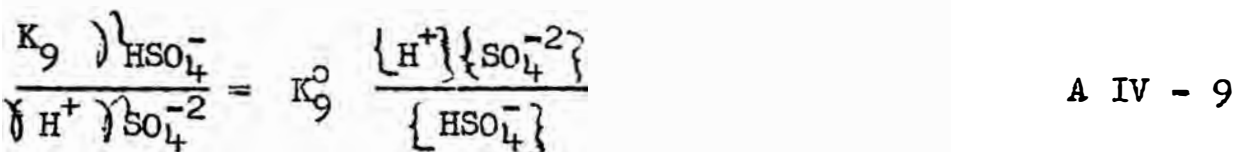
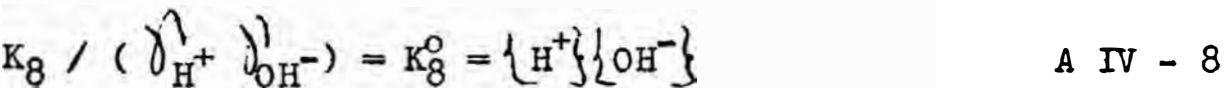
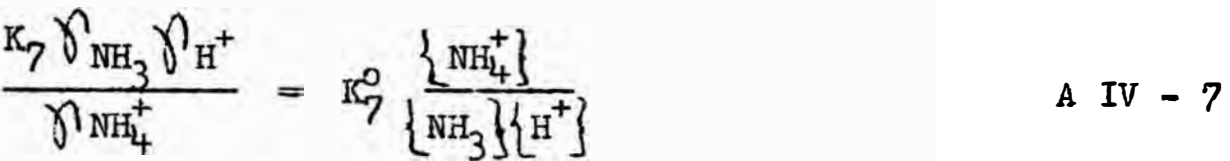
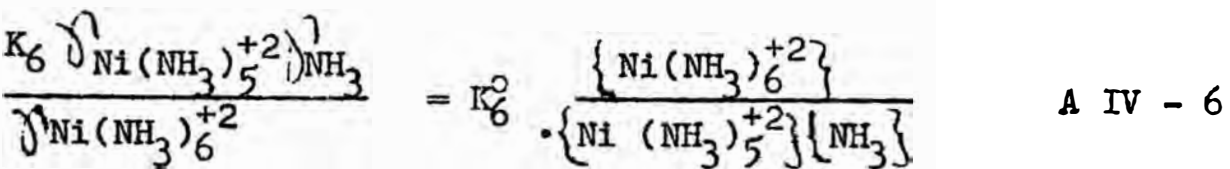
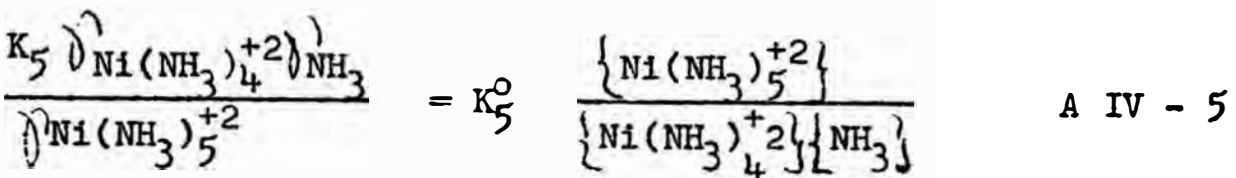
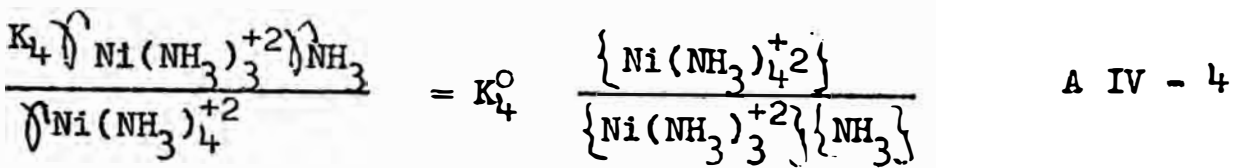
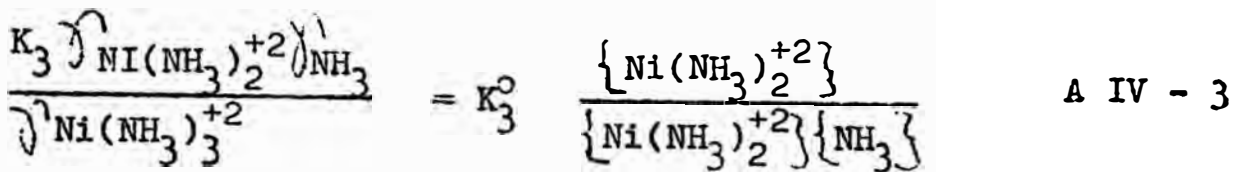
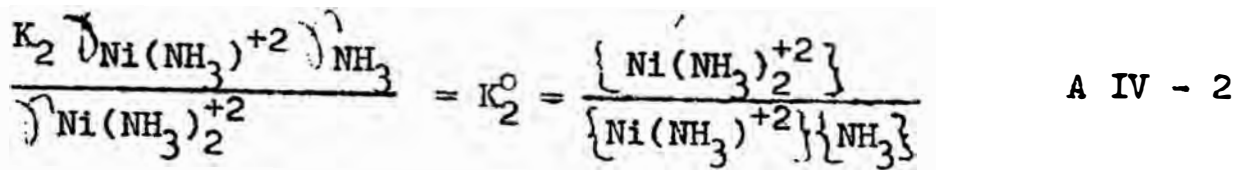


Reacciones Químicas Consideradas



Constantes de Equilibrio

$$\frac{K_1 \gamma_{Ni^{+2}} \gamma_{NH_3}}{\gamma_{Ni(NH_3)^{+2}}} = K_1^o = \frac{\{Ni(NH_3)^{+2}\}}{\{Ni^{+2}\} \{NH_3\}} \quad \text{A IV - 1}$$



$$\frac{K_{10} \delta \text{NH}_4\text{OH}}{\delta \text{NH}_4^+ \delta \text{OH}^-} = K_{10}^{\circ} = \frac{\{\text{NH}_4^+\} \{\text{OH}^-\}}{\{\text{NH}_4\text{OH}\}} \quad \text{A IV - 10}$$

$$\frac{K_{11} \delta \text{Ni}^{+2}}{\delta \text{NiOH}^+ \delta \text{H}^+} = K_{11}^{\circ} = \frac{\{\text{NiOH}^+\} \{\text{H}^+\}}{\{\text{Ni}^{+2}\}} \quad \text{A IV - 11}$$

$$\frac{K_{12} \delta \text{NiSO}_4}{\delta \text{Ni}^{+2} \delta \text{SO}_4^{-2}} = K_{12}^{\circ} = \frac{\{\text{Ni}^{+2}\} \{\text{SO}_4^{-2}\}}{\{\text{NiSO}_4\}} \quad \text{A IV - 12}$$

Balance de Masa para el Sulfato

$$\text{SO}_4^{\text{TOT}} = \{\text{SO}_4^{-2}\} + \{\text{HSO}_4^-\} + \{\text{NiSO}_4\} \quad \text{A IV - 13}$$

or:

$$\text{SO}_4^{\text{TOT}} = \{\text{SO}_4^{-2}\} + \frac{\{\text{H}\} \{\text{SO}_4^{-2}\}}{K_9} + \frac{\{\text{Ni}^{+2}\} \{\text{SO}_4^{-2}\}}{K_{12}}$$

Balance de Masa para el Niquel

$$\text{Ni}^{\text{TOT}} = \{\text{Ni}(\text{NH}_3)^{+2}\} + \{\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{+2}\} + \{\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{+2}\} \quad \text{A IV - 14}$$

$$+ \{\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{+2}\} + \{\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{+2}\} + \{\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{+2}\}$$

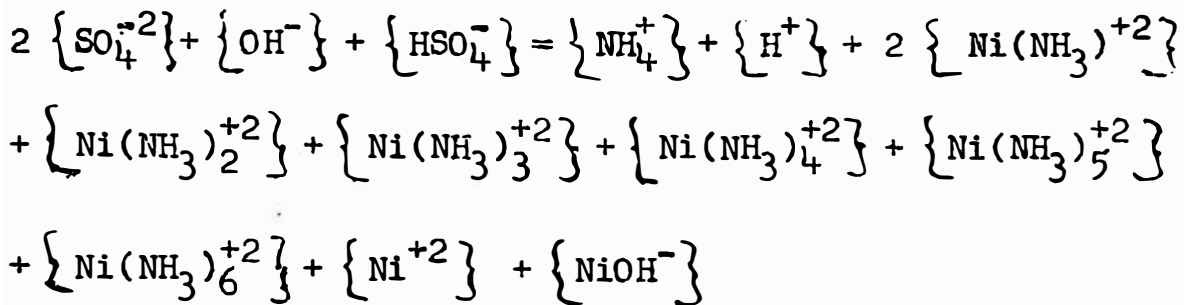
$$\{+ \text{Ni}^{+2}\} + \{\text{NiOH}^+\} + \{\text{NiSO}_4\}$$

Balance de Masa para la Amonia

A IV - 15

$$\begin{aligned} \text{NH}_3^{\text{TOT}} = & \{\text{Ni}(\text{NH}_3)^{+2}\} + 2 \{\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{+2}\} + 3 \{\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{+2}\} \\ & + \{4 \text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{+2}\} + 5 \{\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{+2}\} + \{6 \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{+2}\} \\ & + \{\text{NH}_4^+\} + \{\text{NH}_3\} + \{\text{NH}_4\text{OH}\} \end{aligned}$$





Las ecuaciones A IV - 1 a A IV - 16 pueden ser reducidas a cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas

$$\text{F1: } X_1 (1 + K_1^0 X_2 + K_1^0 K_2^0 X_2^2 + K_1^0 K_2^0 K_3^0 X_2^3 + K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_4^0 X_2^4 + K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_4^0 K_5^0 X_2^5 + K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_4^0 K_5^0 K_6^0 X_2^6 + K_{11}^0 / X_3 + X_4 / K_{12}^0) - Y(9) = 0$$

$$\text{F2: } X_2 (1 + K_7^0 X_3 + K_7^0 K_8^0 / K_{10}^0) + X_1 (K_1^0 X_2 + 2K_1^0 K_2^0 X_2^2 + 3K_1^0 K_2^0 K_3^0 X_2^3 + 4K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_4^0 X_2^4 + 5K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_4^0 K_5^0 X_2^5 + 6K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_4^0 K_5^0 K_6^0 X_2^6) - Y(10) = 0$$

$$\text{F3: } X_3 (1 + K_7^0 X_2) / 2 + X_1 (1 + K_1^0 X_2 + K_1^0 K_2^0 X_2^2 + K_1^0 K_2^0 K_3^0 X_2^3 + K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_4^0 X_2^4 + K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_4^0 K_5^0 X_2^5 + K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_4^0 K_5^0 K_6^0 X_2^6 + K_{11}^0 / 2X_3) - X_4 - K_8^0 / 2X_3 - X_3 X_4 / 2K_9^0 = 0$$

$$\text{F4: } X_4 + X_3 X_4 / K_9^0 + X_1 X_4 / K_{12}^0 - Y(12) = 0$$

Derivadas Requeridas para Aplicar el Método de Newton-Raphson

$$\frac{dF1}{dX_1} = 1 + K_1^0 X_2 + K_1^0 K_2^0 X_2^2 + K_1^0 K_2^0 K_3^0 X_2^3 + K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_4^0 X_2^4 + K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_4^0 K_5^0 X_2^5 + K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_4^0 K_5^0 K_6^0 X_2^6 + K_{11}^0 / Y(3) + X_4 / K_{12}^0$$

$$\frac{dF1}{dx_2} = x_1 (K_1^0 + 2K_1^0 K_2^0 x_2 + 3K_1^0 K_2^0 K_3^0 x_2^2 + 4K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_4^0 x_2^3 + 5K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_4^0 K_5^0 x_2^4 + 6K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_4^0 K_5^0 K_6^0 x_2^5)$$

$$\frac{dF1}{dx_3} = -x_1 K_{11}^0 / x_3^2$$

$$\frac{dF1}{dx_4} = x_1 / K_{12}^0$$

$$\frac{dF2}{dx_1} = K_1^0 x_2 + 2K_1^0 K_2^0 x_2^2 + 3K_1^0 K_2^0 K_3^0 x_2^3 + 4K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_4^0 x_2^4 + 5K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_4^0 K_5^0 x_2^5 + 6K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_4^0 K_5^0 K_6^0 x_2^6$$

$$\frac{dF2}{dx_2} = (1 + K_7^0 x_3 + K_7^0 K_8^0 / K_{10}^0) + x_1 (K_1^0 + 4K_1^0 K_2^0 x_2 + 9K_1^0 K_2^0 K_3^0 x_2^2 + 16K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_4^0 x_2^3 + 25K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_4^0 K_5^0 x_2^4 + 36K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_4^0 K_5^0 K_6^0 x_2^5)$$

$$\frac{dF2}{dx_3} = x_2 K_7^0$$

$$\frac{dF2}{dx_4} = 0$$

$$\frac{dF3}{dx_1} = 1 + K_1^0 x_2 + K_1^0 K_2^0 x_2^2 + K_1^0 K_2^0 K_3^0 x_2^3 + K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_4^0 x_2^4 + K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_4^0 K_5^0 x_2^5 + K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_4^0 K_5^0 K_6^0 x_2^6 + K_{11}^0 / 2x_3$$

$$\frac{dF3}{dX_2} = X_3 K_7^0 / 2 + X_1 (K_1^0 + 2K_1^0 K_2^0 X_2 + 3K_1^0 K_2^0 K_3^0 X_2^2 + 4K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_4^0 X_2^3 + 5K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_4^0 K_5^0 X_2^4 + 6K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_4^0 K_5^0 K_6^0 X_2^5)$$

$$\frac{dF3}{dX_3} = (1 + K_7^0 X_2) / 2 - K_{11}^0 X_1 / 2X_3^2 + K_8^0 / 2X_3^2 - X_4 / 2K_9^0$$

$$\frac{dF3}{dX_4} = -1 - X_3 / 2K_9^0$$

$$\frac{dF4}{dX_1} = X_4 / K_{12}^0$$

$$\frac{dF4}{dX_2} = 0$$

$$\frac{dF4}{dX_3} = X_4 K_9^0$$

$$\frac{dF4}{dX_4} = 1 + X_3 / K_9^0 + X_1 / K_{12}^0$$

donde :

$$\begin{aligned} X_1 &= \{Ni^{+2}\} \\ X_2 &= \{NH_3\} \\ X_3 &= \{H^+\} \\ X_4 &= \{SO_4^{-2}\} \end{aligned}$$

y :

$$Y(9) = Ni \quad \text{Total}$$

$$Y(10) = NH_3 \quad \text{Total}$$

$$Y(11) = SO_4 \quad \text{Total}$$

```

10 REM***PROGRAM TO CALCULATE THE SPECIES DISTRIBUTION AND PH IN THE***
20 REM***NI-SO4-NH4-H2O SYSTEM***
30 DIM D(4,4),Z(4,1),F(4,1),X(4,1),E(4,4),K(200),Y(25),P(25),A(20)
40 KI=1
50 FOR K=1 TO 11
60 FOR I=1 TO 12
70 IF K>KI THEN 220
80 READ K(I)
90 DATA 2.84,2.29,1.78,1.24,0.79,0.072,9.25,-14,-1.07,-4.75,-9.67,-2.27
100 DATA 2.8,2.25,1.73,1.21,0.76,0.02,9.1,-13.83,-2.05,-4.74,-9.52,-2.37
110 DATA 2.69,2.16,1.62,1.12,0.68,-0.08,8.82,-13.53,-2.18,-4.73,-9.24,-1.9
120 DATA 2.6,2.07,1.51,1.03,0.61,-0.18,8.55,-13.26,-2.3,-4.73,-8.97,-2.5
130 DATA 2.5,1.98,1.41,0.97,0.54,-0.28,8.29,-13.02,-2.43,-4.73,-8.72,-2.6
140 DATA 2.41,1.89,1.31,0.87,0.47,-0.38,8.05,-12.8,-2.57,-4.75,-8.48,-2.6
150 DATA 2.32,1.81,1.21,0.8,0.4,-0.47,7.82,-12.6,-2.7,-4.78,-8.25,-2.88
160 DATA 2.22,1.72,1.11,0.73,0.33,-0.56,7.6,-12.42,-2.84,-4.81,-8.04,-3.0
170 DATA 2.13,1.64,1.01,0.67,0.26,-0.65,7.4,-12.27,-3.05,-4.85,-7.83,-3.1
180 DATA 1.68,1.22,0.56,0.3,-0.1,-1.07,6.46,-11.64,-3.69,-5.12,-6.95,-3.8
190 DATA 1.22,0.83,0.13,0.08,-0.43,-1.46,5.72,-11.31,-4.49,-5.47,-6.22,-4.4
200 K(I)=10*(K(I))
210 GOTO 230
220 READ A(I)
230 NEXT I
240 NEXT K
250 READ Y(9),Y(10),Y(12)
260 DATA 0.01,0.1,0.05
270 MAT D=ZER(4,4)
280 MAT Z=ZER(4,1)
290 MAT F=ZER(4,1)
300 MAT X=ZER(4,1)
310 MAT E=ZER(4,4)
320 REM*****READ THE FIRST GUESS*****
330 MAT READ X
340 DATA 4E-04,0.02,1E-08,0.5
350 M=0
360 REM*****CALCULATE EQS F(1,1), AND DERIVATIVES D(11)*****
370 F(1,1)=1
380 A=1
390 FOR I=1 TO 6
400 A=A*K(I)*X(2,1)
410 F(1,1)=F(1,1)+A
420 NEXT I
430 D(1,1)=F(1,1)+K(11)/X(3,1)+X(4,1)/K(12)
440 F(1,1)=D(1,1)*X(1,1)-Y(9)
450 F(2,1)=0
460 D(2,2)=0
470 A=1
480 FOR I=1 TO 6
490 A=A*K(I)*X(2,1)
500 F(2,1)=F(2,1)+I*A
510 D(2,2)=D(2,2)+I+2*A/X(2,1)
520 EXT I
530 D(2,2)=D(2,2)*X(1,1)+1+K(7)*X(3,1)+K(7)*K(8)/K(10)
540 D(2,1)=F(2,1)
550 D(1,2)=D(2,1)*X(1,1)/X(2,1)
560 D(1,3)=-X(1,1)*K(11)/X(3,1)+2

```

```

570 D[1,4]=X[1,1]/K[12]
580 F[2,1]=F[2,1]*X[1,1]-Y[10]
590 F[2,1]=F[2,1]+X[2,1]*(1+K[7]*X[3,1]+K[7]*K[8]/K[10])
600 D[2,3]=X[2,1]*K[7]
610 F[3,1]=F[1,1]-X[1,1]*K[11]/X[3,1]/2+Y[9]-X[4,1]-K[8]/X[3,1]/2
620 F[3,1]=F[3,1]-X[3,1]*X[4,1]/2/K[9]+X[3,1]*(1+K[7]*X[2,1])/2
630 F[3,1]=F[3,1]-X[4,1]*X[1,1]/K[12]
640 D[3,3]=(1+K[7]*X[2,1])/2-K[11]*X[1,1]/X[3,1]+2/2+K[8]/X[3,1]+2/2
650 D[3,3]=D[3,3]-X[4,1]/K[9]/2
660 D[3,4]=-1-X[3,1]/K[9]/2
670 D[3,1]=D[1,1]-K[11]/X[3,1]/2-X[4,1]/K[12]
680 D[3,2]=D[1,2]+X[3,1]*K[7]/2
690 F[4,1]=X[4,1]+X[3,1]*X[4,1]/K[9]+X[1,1]*X[4,1]/K[12]-Y[12]
700 D[4,1]=X[4,1]/K[12]
710 D[4,3]=X[4,1]/K[9]
720 D[4,4]=1+X[3,1]/K[9]+X[1,1]/K[12]
730 REM*****MATRIX OPERATION*****
740 MAT F=(-1)*F
750 MAT E=INV(D)
760 MAT Z=E*F
770 L=0
780 FOR I=1 TO 4
790 X[I,1]=X[I,1]+Z[I,1]
800 IF ABS(Z[I,1]/X[I,1])<1E-04 THEN 820
810 L=L+1
820 NEXT I
830 M=M+1
840 IF M>10 THEN 1440
850 IF L>0 THEN 370
860 WRITE (8,*)"TOTAL NI=0.01, TOTAL NH4 0.1, TOTAL SO4=0.05"
870 WRITE (8,*)
880 P[1]=X[1,1]
890 P[2]=X[2,1]
900 P[3]=X[3,1]
910 P[4]=X[4,1]
920 P[5]=-LGT(X[3,1])
930 P[6]=X[3,1]*X[4,1]/K[9]
940 P[7]=K[7]*X[2,1]*X[3,1]
950 P[8]=K[8]/X[3,1]
960 P[9]=K[11]*X[1,1]/X[3,1]
970 P[10]=K[7]*K[8]*X[2,1]/K[10]
980 P[11]=K[11]*X[1,1]*X[2,1]
990 P[12]=P[11]*K[2]*X[2,1]
1000 P[13]=P[12]*K[3]*X[2,1]
1010 P[14]=P[13]*K[4]*X[2,1]
1020 P[15]=P[14]*K[5]*X[2,1]
1030 P[16]=P[15]*K[6]*X[2,1]
1040 P[17]=X[1,1]*X[4,1]/K[12]
1050 P[18]=2*P[4]+P[8]+P[6]
1060 P[19]=P[7]+P[3]+2*(P[11]+P[12]+P[13]+P[14]+P[15]+P[16]+P[17])+P[17]
1070 P[20]=F[1,1]+Y[9]
1080 P[21]=F[2,1]+Y[10]
1090 P[22]=F[3,1]
1100 P[23]=4*P[1]+P[3]+P[6]+4*P[4]+P[8]+P[9]+P[11]+P[7]

```

```

1100 P[23]=4*P[1]+P[3]+P[6]+4*P[4]+P[8]+P[9]+4*P[11]+P[7]
1110 P[23]=P[23]+4*P[12]+4*P[13]+4*P[14]+4*P[15]+4*P[16]
1120 P[23]=1/2*P[23]
1130 P[24]=P[4]+P[6]+P[17]
1140 WRITE (8,*)"NI          ="P[1]
1150 WRITE (8,*)"NH3         ="P[2]
1160 WRITE (8,*)"H           ="P[3]
1170 WRITE (8,*)"SO4         ="P[4]
1180 WRITE (8,*)"OH          ="P[5]
1190 WRITE (8,*)"HSO4        ="P[6]
1200 WRITE (8,*)"NH4         ="P[7]
1210 WRITE (8,*)"OH          ="P[8]
1220 WRITE (8,*)"NIOH        ="P[9]
1230 WRITE (8,*)"NH4OH       ="P[10]
1240 WRITE (8,*)"NI(NH3)     ="P[11]
1250 WRITE (8,*)"NI(NH3)2    ="P[12]
1260 WRITE (8,*)"NI(NH3)3    ="P[13]
1270 WRITE (8,*)"NI(NH3)4    ="P[14]
1280 WRITE (8,*)"NI(NH3)5    ="P[15]
1290 WRITE (8,*)"NI(NH3)6    ="P[16]
1300 WRITE (8,*)"NIS04       ="P[17]
1310 WRITE (8,*)"MASS BALANCE CHECK ON NICKEL="P[20]
1320 WRITE (8,*)"MASS BALANCE CHECK ON AMMONIA="P[21]
1330 WRITE (8,*)"MASS BALANCE CHECK ON SULFATE="P[24]
1340 WRITE (8,*)"CHARGE BALANCE CHECK ="P[22]
1350 WRITE (8,*)"IONIC STRENGTH="P[23]
1360 WRITE (8,*)"POSITIVE CHARGES CHECK ="P[18]
1370 WRITE (8,*)"NEGATIVE CHARGES CHECK ="P[19]
1380 WRITE (8,*)
1390 FOR J=1 TO 24
1400 NEXT J
1410 K1=K1+1
1420 IF K1>11 THEN 1470
1430 RESTORE
1440 GOTO 50
1450 WRITE (8,*)"NO OF ITERATIONS EXCEDEED"
1460 MAT PRINT X,Z
1470 END

```

TOTAL NI=0.01, TOTAL NH4=0.1, TOTAL SO4=0.05

NI = 5.25126E-04  
NH3 = 5.55411E-03  
H = 3.19134E-02  
SO4 = 0.045546306  
OH = 8.0914431E  
HSO4 = 3.44353E-03  
NH4 = 0.080015050  
OH = 1.23436E-06  
NIOH = 1.33532E-05  
NH4OH = 5.55411E-03  
NI(NH3) = 2.01730E-03  
NI(NH3)2 = 2.18521E-03  
NI(NH3)3 = 7.31322E-04  
NI(NH3)4 = 7.05863E-05  
NI(NH3)5 = 2.41734E-06  
NI(NH3)6 = 1.53472E-03  
NIS04 = 4.45366E-03

MASS BALANCE CHECK ON NICKEL= 1.00000E-02  
MASS BALANCE CHECK ON AMMONIA= 0.100000103  
MASS BALANCE CHECK ON SULFATE= 0.05  
CHARGE BALANCE CHECK = 5.20493E-03  
IONIC STRENGTH= 0.14217267  
POSITIVE CHARGES CHECK = 0.091093381  
NEGATIVE CHARGES CHECK = 0.091093381

TOTAL NI=0.01, TOTAL NH4=0.1, TOTAL SO4=0.05

NI = 5.15030E-04  
NH3 = 5.38747E-03  
H = 1.07256E-02  
SO4 = 0.045141971  
OH = 7.265753375  
HSO4 = 5.46793E-03  
NH4 = 0.080015713  
OH = 1.37010E-06  
NIOH = 1.44083E-05  
NH4OH = 6.02461E-03  
NI(NH3) = 1.21339E-03  
NI(NH3)2 = 2.00324E-03  
NI(NH3)3 = 6.33375E-04  
NI(NH3)4 = 6.04769E-05  
NI(NH3)5 = 2.04889E-06  
NI(NH3)6 = 1.26313E-03  
NIS04 = 4.35797E-03

MASS BALANCE CHECK ON NICKEL= 1.00000E-02  
MASS BALANCE CHECK ON AMMONIA= 0.100000011  
MASS BALANCE CHECK ON SULFATE= 0.05  
CHARGE BALANCE CHECK = 5.32601E-03  
IONIC STRENGTH= 0.140554957  
POSITIVE CHARGES CHECK = 0.090285368  
NEGATIVE CHARGES CHECK = 0.090285368

## APENDICE V

TECNICA DE LOS MINIMOS CUADROS PARA DETERMINAR LA DEPENDENCIA DEL LOGK CON LA TEMPERATURA.

La siguiente expresión puede ser usada para la relación Logk con T :

$$\text{Logk} = \frac{A}{T} = + D + CT$$

haciendo el siguiente cambio de variable

$$Y_i = \text{Logk}$$

$$Y_i = \frac{A}{T} + D + CT$$

donde la desviación E está dada por :

$$\sum_{i=1}^N (\epsilon)^2 = \sum_{i=1}^N (AT^{-1} + D + CT - Y_i)^2$$

la cual para ser un número debe satisfacer

$$\frac{d(\sum (\epsilon)^2)}{dA} = \frac{d(\sum (\epsilon)^2)}{dD} = \frac{d(\sum (\epsilon)^2)}{dC} = 0$$

resultando el siguiente sistema de ecuaciones normales que debe ser resuelto con fin de poder determinar A, D, y C

$$\left[ \sum_{i=1}^N T_i^{-2} \right] A + \left[ \sum_{i=1}^N T_i^{-1} \right] D + NC = \sum_{i=1}^N Y_i T_i^{-1}$$



$$\left[ \sum_{i=1}^N T_i^1 \right] A + ND + \left[ \sum_{i=1}^N T_i \right] C = \sum_{i=1}^N Y_i$$

$$NA + \left[ \sum_{i=1}^N T_i \right] D + \left[ \sum_{i=1}^N T_i^2 \right] C = \sum_{i=1}^N Y_i T_i$$

donde N es el número de pares de datos ( $\geq 3$ )

El Programa de Computadora usado para resolver el sistema -  
arriba indicado está dado en la página siguiente.

```

1  DIM**LEAST SQUARE PROGRAM TO INTERPOLATE VALUES OF LOG K**
2  DIM D(3,3),E(3,3),D(3,1),Z(3,1),Y(11)
30  F=1.2535
40  FOR I=1 TO 5
50  READ T(I)
60  DATA 293,333,373,423,473
70  NEXT I
80  FOR I=1 TO 5
90  READ Y(I)
100 DATA -2.27,-2.64,-3.15,-3.83,-4.63
110 NEXT I
120 MAT D=Z*E(3,3)
130 MAT Z=Z*E(3,1)
140 MAT D=Z*E(3,1)
150 MAT E=Z*E(3,3)
160 FOR I=1 TO 5
170 D(1,1)=D(1,1)+1/T(I)+2
180 D(1,2)=D(1,2)+1/T(I)
190 D(1,3)=5
200 D(2,3)=D(2,3)+T(I)
210 T(3,3)=D(3,3)+T(I)+2
220 D(1,1)=D(1,1)+Y(I)/T(I)
230 D(2,1)=D(2,1)+Y(I)
240 D(3,1)=D(3,1)+Y(I)*T(I)
250 NEXT I
260 D(2,1)=D(1,2)
270 D(2,2)=5
280 D(3,1)=5
290 D(3,2)=D(2,3)
300 MAT E=INV(D)
310 MAT Z=E*D
320 A=Z(1,1)
330 D=Z(2,1)
340 C=Z(3,1)
350 WRITE (3,*)"EQU. CONST. FOR REACTION 4.14"
360 WRITE (3,*)
370 WRITE (3,*)"TEMP.           LOGK"
380 WRITE (3,*)
390 FOR I=1 TO 11
40  READ X(I)
410 DATA 293,303,313,323,333,343,353,363,373,423,473
420 Y(I)=A/X(I)+D+C*X(I)
430 WRITE (3,*)X(I),Y(I)
440 NEXT I
450 END

```

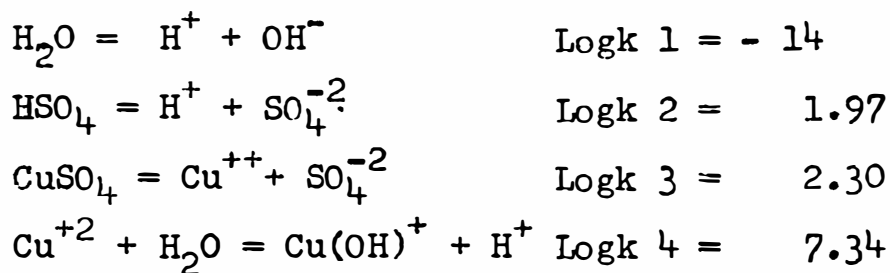
EQM. CONST. FOR REACTION 4.14

TEMP.	LOGK
298	-2.272714853
303	-2.320072214
313	-2.420065466
323	-2.526552921
333	-2.633946897
343	-2.756733330
353	-2.879453114
363	-3.006698535
373	-3.1381056
423	-3.34723527

## APENDICE VI

DISTRIBUCION DE ESPECIES PARA EL SISTEMA Cu-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

### Reacciones Químicas Consideradas



### Constantes de Equilibrio

$$K_1^0 = \{ \text{H}^+ \} \{ \text{OH}^- \} \quad \text{A VI - 1}$$

$$K_2^0 = \frac{\{ \text{H}^+ \} \{ \text{SO}_4^{-2} \}}{\{ \text{HSO}_4^- \}} \quad \text{A VI - 2}$$

$$K_3^0 = \frac{\{ \text{Cu}^{+2} \} \{ \text{SO}_4^{-2} \}}{\{ \text{CuSO}_4 \}} \quad \text{A VI - 3}$$

$$K_4^0 = \frac{\{ \text{Cu(OH)}^+ \} \{ \text{H}^+ \}}{\{ \text{Cu}^{+2} \}} \quad \text{A VI - 4}$$

### Balance de Masa para Cu

$$\text{Cu}^{\text{TOT}} = \{ \text{CuSO}_4 \} + \{ \text{CuOH}^+ \} + \{ \text{Cu}^{+2} \} \quad \text{A VI - 5}$$

### Balance de Masa para SO<sub>4</sub>

$$\text{SO}_4^{\text{TOT}} = \{ \text{CuSO}_4 \} + \{ \text{SO}_4^{-2} \} + \{ \text{HSO}_4^- \} \quad \text{A VI - 6}$$

### Ecuación de Electroneutralidad

A VI - 7

$$\{ \text{H}^+ \} + 2 \{ \text{Cu}^{+2} \} + \{ \text{Cu(OH)}^+ \} = 2 \{ \text{SO}_4^{-2} \} + \{ \text{OH}^- \} + \{ \text{HSO}_4^- \}$$

Las ecuaciones A VI - 1 a A VI - 7 pueden ser reducidas a tres ecuaciones con tres incógnitas

$$F1 : \frac{X_3 X_2}{X_3} + \frac{X_3}{X_1} K_4 + X_3 - Y1$$

$$F2 : \frac{X_3 X_2}{X_3} + X_2 + \frac{X_1 X_2}{X_2} - Y2$$

$$F3 : aX_2 + \frac{X_1}{X_1} + \frac{X_1 X_2}{X_2} - X_1 - 2X_3 - \frac{X_3}{X_1} X_4$$

Donde las incógnitas son definidas por

$$X_1 = \{H^+\}$$

$$X_2 = \{SO_4^{-2}\}$$

$$X_3 = \{Cu^{+2}\}$$

$$Y1 = Cu^{TOT}$$

$$Y2 = SO_4^{TOT}$$

Derivadas Requeridas para Aplicar el Método de Newton-Raphson

$$\frac{dF1}{dX_1} = - \frac{X_3 X_4}{X_1^2}$$

$$\frac{dF1}{dX_2} = \frac{X_3}{X_3}$$

$$\frac{dF1}{dX_3} = \frac{X_4}{X_1} + 1 + \frac{X_2}{X_3}$$

$$\frac{dF2}{dX_1} = \frac{X_2}{X_2}$$

$$\frac{dF_2}{dx_2} = \frac{x_3}{x_3} + 1 + \frac{x_1}{x_2}$$

$$\frac{dF_2}{dx_3} = \frac{x_2}{x_3}$$

$$\frac{dF_3}{dx_1} = -\frac{x_1}{x_1^2} + \frac{x_2}{x_2} + \frac{x_3 x_4}{x_1^2}$$

$$\frac{dF_3}{dx_2} = 2 + \frac{x_1}{x_2}$$

$$\frac{dF_3}{dx_3} = -2 - \frac{x_4}{x_1}$$

```

10 REM***PROGRAM TO CALCULATE THE SPECIES DISTRIBUTION IN A SOLUTION***
20 REM***PREPARED BY DILUTING N MOLES OF CUSO4 AND M MOLES OF H2SO4***
30 REM***IN 1 LITER OF DISTILLED WATER***
40 DIM D[3,3],Z[3,1],F[3,1],X[3,1],E[3,3]
50 K1=1
60 FOR K=1 TO 4
70 FOR I=1 TO 4
80 IF K>K1 THEN 160
90 READ K[I]
100 DATA -14,-1.97,-2.3,-7.34
110 DATA -12.27,-3.01,-1.7,-4.59
120 DATA -11.34,-4.49,-0.3,-2.49
130 DATA -11.14,-6.2,1.2,-1.13
140 K[I]=10*K[I]
150 GOTO 170
160 READ A[I]
170 NEXT I
180 NEXT K
190 READ Y[1],Y[2]
200 DATA 0.1,0.2
210 MAT D=ZER[3,3]
220 MAT Z=ZER[3,1]
230 MAT F=ZER[3,1]
240 MAT X=ZER[3,1]
250 MAT E=ZER[3,3]
260 REM READ FIRST GUESS
270 READ X[1,1],X[2,1],X[3,1]
280 DATA 2E-05,0.02,0.02
290 M=0
300 A1=1
310 REM CALCULATE DERIVATIVES
320 D[1,1]=-X[3,1]*K[4]/X[1,1]+2
330 D[1,2]=X[3,1]/K[3]
340 D[1,3]=K[4]/X[1,1]+1+X[2,1]/K[3]
350 D[2,1]=X[2,1]/K[2]
360 D[2,2]=X[3,1]/K[3]+1+X[1,1]/K[2]
370 D[2,3]=X[2,1]/K[3]
380 D[3,1]=-K[1]/X[1,1]+2+X[2,1]/K[2]-1+X[3,1]*K[4]/X[1,1]+2
390 D[3,2]=2+X[1,1]/K[2]
400 D[3,3]=-2-K[4]/X[1,1]
410 REM CALCULATE FUNCTIONS
420 F[1,1]=X[3,1]*(X[2,1]/K[3]+K[4]/X[1,1]+1)-Y[1]
430 F[2,1]=X[3,1]*X[2,1]/K[3]+X[2,1]+X[1,1]*X[2,1]/K[2]-Y[2]
440 F[3,1]=2*X[2,1]+K[1]/X[1,1]+X[1,1]*X[2,1]/K[2]-X[1,1]
450 F[3,1]=F[3,1]-2*X[3,1]-X[3,1]/X[1,1]*K[4]
460 REM MATRIX OPERATION
470 MAT F=(-1)*F
480 MAT E=INV(D)
490 MAT Z=E*F
500 L=0
510 FOR I=1 TO 3

```

```

520 X[1,1]=X[1,1]+Z[1,1]
530 IF ABS(Z[1,1]/X[1,1])<1E-04 THEN 550
540 L=L+1
550 NEXT I
560 M=M+1
570 IF M>10 THEN 920
580 IF L>0 THEN 320
590 A[1]=K[1]/X[1,1]
600 A[2]=X[1,1]*X[2,1]/K[2]
610 A[3]=X[3,1]*X[2,1]/K[3]
620 A[4]=X[3,1]*K[4]/X[1,1]
630 A[5]=-LGT(X[1,1])
640 A[6]=1/2*(X[1,1]+4*X[2,1]+4*X[3,1]+A[1]+A[2]+A[4])
650 A[7]=X[1,1]+2*X[3,1]+A[4]
660 A[8]=2*X[2,1]+A[1]+A[2]
670 A[9]=A[3]+A[4]+X[3,1]
680 A[10]=A[3]+X[2,1]+A[2]
690 WRITE (8,*)
700 WRITE (8,*)"THE SOLUTION IS:"
710 WRITE (8,*)
720 WRITE (8,*)"H+ ="X[1,1]
730 WRITE (8,*)"SO4 ="X[2,1]
740 WRITE (8,*)"CU-2="X[3,1]
750 WRITE (8,*)"OH-="A[1]
760 WRITE (8,*)"HSO4="A[2]
770 WRITE (8,*)"CUSO4="A[3]
780 WRITE (8,*)"CU(OH)="A[4]
790 WRITE (8,*)"PH ="A[5]
800 WRITE (8,*)"IONIC STRENGTH="A[6]
810 WRITE (8,*)"POSITIVE CHARGES="A[7]
820 WRITE (8,*)"NEGATIVE CHARGES="A[8]
830 WRITE (8,*)"TOTAL COPPER="A[9]
840 WRITE (8,*)"TOTAL SULFATE="A[10]
850 FOR J=1 TO 10
860 NEXT J
870 KI=KI+1
880 IF KI>4 THEN 940
890 RESTORE
900 GOTO 60
910 GOTO 940
920 WRITE (8,*)"NO OF INTERACTIONS EXCEDEED"
930 MAT PRINT X,Z
940 END

```



## BIBIOGRAFIA

1. Barnes, H.L. and Kullerud, G., Equilibria in Sulfur Containing Aqueous Solutions in the System Fe-S-O and Their Correlation During Ore Deposition: Economic Geology, 56: 648-688 (1961).
2. Robins, R.G., Hydrothermal Precipitation of Uranium Dioxide from Uranyl Nitrate Solutions: J. Appl. Chem., 16: 187-190, (1966).
3. Ashworth, V. and Boden, P.J., Potential-pH diagrams at Elevated Temperatures: Corrosion Science, 10: 709-718 (1970)
4. Brook, P.A., Potential-pH Diagrams at Elevated Temperatures: Corrosion Science, 12: 297-306, (1972).
5. Brook, P.A., A Computer Method of Calculating Potential -pH Diagrams: Corrosion Science, 11: 389-396, (1971).
6. Townsend, H.E., Potential-pH Diagrams at Elevated Temperatures for the System Fe-H<sub>2</sub>O: Corrosion Science, 10: 348-358 (1970).
7. Biernat, R.J. and Robins, R.G., High Temperature Potential-pH Diagrams for the Iron-Water and Iron-Water-Sulfur Systems: Electrochimica Acta, 17: 1261-1283, (1972).
8. Biernat, R.J. and Robins, R.G., High Temperature Potential pH Diagrams for the Sulphur-Water System: Electrochimica Acta, 14: 809-820, (1969).
9. Robins, R.G., The Application of Potential-pH Diagrams to the Prediction of Reactions in Pressure Hydrothermal Processes, Stevenage: Warren Spring Laboratory, LR 80 (MST), (1968).
10. Lewis, D., Some Aspects of Electrochemical Thermodynamics and Equilibrium Diagrams for Aqueous Systems at Elevated Temperatures and for Simple Molten Salt Systems, J. Inorg. Nucl. Chem., 33: 2121-2140, (1971).
11. McDonald, D.D., Shierman, G.R. and Butler, P., The Thermodynamics of Metal-Water Systems at Elevated Temperatures, Part 1: The Water and Copper-Water Systems, AECL-4136, (1971).
12. McDonald, D.D., The Thermodynamics of Metal-Water Systems at Elevated Temperatures, Part 4: The Nickel-Water System, AECL-4139, (1972).
13. Madonald, D.D., Shierman, G.R., and Butler, P., The Thermodynamics of Metal-Water Systems at Elevated Temperatures, Part 2: The Iron-Water System, AECL-4137, (1972).

14. McDonald, D.D., Shierman, G.R., and Putler, P., The Thermodynamics of Metal-Water Systems at Elevated Temperatures, Part 3: The Cobalt-Water System, AECL-4138, (1971).
15. McDonald, D.D. and Butler, P., The Thermodynamics of the Aluminum-Water System at Elevated Temperatures: Corrosion Science, 13: 259-274, (1973).
16. Lawson, R.T., Aluminum Corrosion Studies, I: Potential-pH Temperature Diagrams for Aluminum: Aust. J. Chem., 27: 105-127, (1974).
17. Edenborough, B.W. and Robins, R.G., High Temperature rH/pH Diagrams for the System Uranium (VI), Nitrate-Water: Electrochimica Acta, 14: 1285-1295, (1969).
18. Cowan, R.L. and Staehle, R.W. The Thermodynamics and Electrode Kinetic Behavior of Nickel in Acid Solution in the Temperature Range 25° to 300°C: J. Electrochem. Soc., 118: 557-567, (1971).
19. Lewis, D., Theoretical Studies of Aqueous Systems Above 25°: Chemica Scripta, 6: 49-54, (1974).
20. Kwok, O.J. and Robins, R.J., Thermal Precipitation in Aqueous Solutions: International Symposium on Hydro-Metallurgy, 1033-1080, (1973).
21. Dyachkova and Khodakovskiy, Thermodynamic Equilibria in the Systems S-H<sub>2</sub>O, and Te-H<sub>2</sub>O in the 25-300°C Temperature Range and their Geochemical interpretations: Geochem. Interl., 5, (1968).
22. Sergeeva and Khodakovskiy, Physicochemical, Conditions of Formation of Native Arsenic in Hydrothermal Deposits: Geochem. Interl., (1969).  
Helgeson, H.C., Thermodynamics of Hydrothermal Systems at Elevated Temperatures and Pressures: Am. J. of Sci., 267: 729-804, (1969).
24. Rossotti, F.J. and Rossotti, H., The Determination of Stability Constants, McGraw-Hill Co., (1961).
25. Clark, S.P., Handbook of Physical Constants, (1966).
26. Jones and Penneman, J. Chem. Phys. 22: 965, (1954).
27. Lietzke, M.H., and Stoughton, R.W., J. Phys. Chem., 63, 1183, 1186, 1188, 1190, 1984 (1959); J. Phys. Chem., 64, 133, 816, (1960).
28. Criss, C.M., and Cobble, J.W. Thermodynamic Properties of High Temperature Aqueous Solutions IV: Entropies of the ions up to 200°C and the Correspondence Principle: J. Electrochem. Soc., 86: 5385-90, (1964).

29. Criss, C.M., and Cobble, J.W., Thermodynamic Properties of High Temperature Aqueous Solutions V: The Calculation of Ionic Heat Capacities up to 200°C. Entropies and Heat Capacities Above 200°C: J. Electrochem. Soc., 86: 5390-93, (1964).
30. Cobble, J.W., Thermodynamic Properties of High Temperature Aqueous Solutions VI: Application of Entropy Correspondence to Thermodynamics and Kinetics: J. Electrochem. Soc., 86: 5394-5401, (1964).
31. Khodakovskiy, I.L., Thermodynamics of Aqueous Electrolyte Solutions at Elevated Temperatures (Temperature Dependence of the Heat Capacities of Ions in Aqueous Solution): Geokhimiya, 12: 1200-19, (1968).
32. Khodakovskiy, I.L., Thermodynamics of Aqueous Solutions of Electrolytes at Elevated Temperatures (Entropias of Ions in Aqueous Solutions at Elevated Temperatures) Geokhimiya, 1: 29-33, (1969).
33. Naumov, G.B., Ryzhenko, B.N. and Khodakovskiy, I.L., Thermodynamics of Aqueous Electrolyte Solutions at Elevated Temperatures: Geokhimiya, 7: 696-705, (1968).
34. Connick, R.E., and Powell, R.E., The Entropy of Aqueous Oxy-Anions: J. Chem. Phys., 21: 2206-7, (1953).
35. Couture, A.M., and Laidler, K.L., The Entropies of Ions in Aqueous Solution: Canadian J. Chem., 35: 202-6, (1957).
36. de Bethune, A.J., Licht, T.S., and Swendeman, N., The Temperature Coefficients of Electrode Potentials: J. Electrochem. Soc., 106: 616-625, (1959).
37. Salvi, G.R., and de Bethune, A.J., The Temperature Coefficients of Electrode Potentials: J. Electrochem. Soc., 108: 672-674, (1961).
38. Helgeson, H.C., Thermodynamics of Complex Dissociation in Aqueous Solution at Elevated Temperatures: J. of Physical Chem., 71: 3121-3136, (1967).
39. Seidell, A., and Linke, W.E., Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, 4th Ed., 1 (1958); Vol. 2 (1965); Van Nostrand, Princeton, N.J.
40. Levin, E.M., Robins, C.R. and McMurdie, H.F., Phase Diagrams for Ceramists (The American Ceramic Society, 1964).
41. Garrels, R.M., and Christ, C.L., Solutions, Minerals, and Equilibria, Freeman Cooper, San Francisco, 1965.
42. Bromley, L.A., Thermodynamic Properties of Strong Electrolyte in Aqueous Solution: AIChE Journal, 19: 313-320, (1973).

43. Young, T.F., Recent Developments in the Study of Interactions Between Molecules and Ions, and of Equilibria in Solution: Record of Chemical Progress, 12: 81-95, (1961).
44. Butler, J.N., Ionic Equilibrium a Mathematical Approach, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, Mass, 1964.
45. Eberhart, J.G., and Sweet, T.R., The Numerical Solution of Equations in Chemistry: J. Chemical Education, 37: 422-430, (1960).
46. Perez, V.M., Thermodynamic and Kinetic Considerations in the Hydrogen Reduction of Nickel from Ammoniacal Solutions, Thesis, Colorado School of Mines, (1973).
47. Wagmen, D.D., Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Washintong, U.S. Departament of Commerce, National Boreau of Standards, NBS Technical Note 270-3, -4, -5, -6, -7.
48. Lewis\* D., Studies of Redox Equilibria at Elevated Temperatures, I. The Estimation of Equilibrium Constants and Standard Potentials for Aqueous Solutions up to 374°C: Arkiv For Kemi, 32: 385-404, (1970).
49. Manning, G.D., and Melling, J., Potential(Eh)-pH Diagrams at Elevated Temperatures - A Survey, Stevenage: Warren Spring Laboratory, L.R. 28 (ME), (1971).
50. Robert, H.J., pH Measurement in Hydrometallurgical Processes: Unit Processes in Hydrometallurgy, 931-945.
51. Dole, M. The Glass Electrode, John Wiley Sons, London, 1941, Chapter 9.
52. Bates, R.G., and Bowen, V.E., Standard Potential of the Silver-Silver Chloride Electrode from 0° to 95°, and the Thermodynamic Properties of Dilute HCl Solutions: Journal of Research, Nat. Boreau of Standards, 53: 283, (1954).
53. Leonard, J.E., Perfomance Studies of Reference-Electrodes and their Components at High Temperatures and Pressures: Symposium on pH Measurements, (1956).
54. Electronic Instruments Limited (Cambridge Instrument Company, Inc.), Catalog 33-0009-001, (1973).
55. Akazawa, Glass Electrode for Determining pH Values at Super High Temperatures: U.S. Patent; 3,713-992, (1973).
56. Bates, R.G., Determination of pH Theory and Practice, John Wiley and Sons, 1965, Chapter 10.