

4
2 Ejemplares



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

**COMPORTAMIENTO Y ESTRUCTURA
DEL SILICATO DE SODIO EN
SOLUCION ACUOSA**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
GABRIEL DECELIS MACIAK

DIRECTOR DE TESIS
ALBERTO ROJAS HERNANDEZ

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO

1984



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PROLOGO	1
Varias Tesis	2
INTRODUCCION	4
La sílica Precipitada	5
El Equilibrio Principal	6
El Modelo de Perturbaciones Aditivas	8
Una Posibilidad de Aplicación	17
El Silicato de Sodio	20
FASE EXPERIMENTAL	24
Equipo y Material	25
Montaje Experimental	25
Sustancias	26
Preparación de Soluciones	26
Desarrollo y Resultados	27
DISERTACION TEORICA	37
Método	39
Desarrollo y Resultados	41
Proposiciones Iniciales.-	41
Desarrollo.-	43
Resultados.-	45
Modelos	47
Monómeros.-	48
Dímeros.-	51
Tetrámeros.-	54
Aproximación Teórica	58
Presentación Gráfica de Resultados	66
Consideraciones Finales	75
Sobre los monómeros.-	77
Sobre los dímeros.-	79
Sobre los inexistentes trímeros.-	82
Sobre los tetrámeros.-	83
RECAPITULACION	86
Una Corroboración Especial	87
BIBLIOGRAFIA	95
APENDICE	99
Diagramas log-log (curvas isomolares)	100
Diagramas de Distribución (ácidos silícicos)	109

PROLOGO

Varias Tesis

El presente trabajo surgió como un conjunto de respuestas para diferentes preguntas originadas en un mismo fenómeno, a través de distintas épocas de mis estudios de licenciatura.

El fenómeno al que me refiero es la precipitación de sílica a escala industrial, abarcando desde el marco meramente químico hasta un entorno de actitudes que de ello emanan. Son estas actitudes las que en realidad empujan las ideas centrales de este trabajo y por ello deseo mencionarlas a manera de un prólogo introductorio.

Partiendo del hecho que aún me resta por conocer una gran parte del fenómeno químico de la precipitación de la sílica, puedo decir que a medida que me fui familiarizando con el fenómeno, se resolvían preguntas cuyos espacios eran cubiertos por otras de mayor dificultad (al menos en el instante) hilvanando una cadena hasta hoy interminable.

Sin embargo, existían varias ideas que prevalecían continuamente sobre el fenómeno y que en cierta forma constituían preguntas. Así, una y otra vez, a medida que ganaba conocimientos en las diferentes materias que componen los estudios de licenciatura, me daba cuenta de los nuevos enfoques que podía hacer para estudiar el fenómeno y, en resumen, que si hubiera tenido noción de ellos con anterioridad hubiera comprendido mejor lo que ocurría y otro hubiera sido el camino planteado para resolver las preguntas.

Lo recién expresado no representa ningún descubrimiento para nadie, pero he aquí un asunto de actitud: ¿cuántos fenómenos sean químicos o no estudiamos hoy con una actitud diferente a la de ayer?, ¿cuántas nuevas nociones y enfoques usamos en nuestro trabajo de hoy?

Considero yo que, aunque el nivel de conocimientos ha ido en aumento año con año en las diferentes disciplinas que confor

man las carreras de química, su uso no ha marchado igual, porque las actitudes no han sufrido cambios. Es decir que seguimos aprendiendo en la práctica como ayer lo hacíamos; conocemos la soldadura y seguimos remachando.

Para finalizar este prólogo quiero recalcar a modo de resumen las ideas que brotan de lo anterior y dan móvil a este trabajo.

- Existe suficiente información técnica y medios para relacionarla para poder realizar trabajos teóricos que nos aproximen al estudio de un fenómeno sin necesidad de experimentar exhaustivamente con él para comprenderlo.
- A través de un estudio teórico firme del fenómeno se puede llegar a una comprobación experimental que no requiera de equipo muy especial para su realización.
- Cuando se dispone de recursos humanos capaces, en las condiciones de estudio del fenómeno recién señaladas, un presupuesto económico bajo no representa la principal limitante de éxito.
- Un trabajo teórico firme nos da una realidad muy amplia del fenómeno que puede abarcar más allá del mismo trabajo experimental.

En pocas palabras, se nos ha olvidado que las hipótesis han cambiado y seguimos usando las mismas de antes.

INTRODUCCION

La Sílica Precipitada



Esta es quizá la forma más simple de presentar la reacción que da origen a la sílica precipitada. Esta, sin embargo, involucra en su proceso de obtención varios fenómenos que quedan ocultos durante el mismo (al menos a primera vista) y cuya importancia, vertida en las propiedades del producto final es absoluta.

El camino o ruta habitualmente utilizado en la elaboración de los distintos tipos de sílica se reduce a una versión experimental prueba — error, teniendo como variables principales a la temperatura, el tiempo de residencia y la concentración y forma de agregado de los reactivos. Así, conjugados en diversas formas, van, prueba tras prueba, definiendo un perfil que autoalimenta la ruta, siempre basándose en las propiedades del producto obtenido en comparación con aquel que se desea obtener.

Este método de trabajo para la búsqueda de sílicas específicas va arrojando en el camino información que puede ser útil para la elaboración de otras sílicas diferentes de aquella que se busca y, paso a paso, se va logrando la visión de un panorama más general referente a las sílicas artificiales.

Si bien el método utilizado nos brinda un buen número de datos sobre el fenómeno y nos va guiando en su conocimiento, es necesario para tal gafa, el empleo de modelos, es decir: el empleo de la imaginación para encontrar relaciones entre datos* y variables que nos permitan proyectar resultados de hechos aún por acontecer. Esto último nos orilla a pensar que a medida que crezca la capacidad del modelo empleado para interpretar la realidad, más ligera resultará la carga en la búsqueda de datos (aun así será muy difícil, si no im

*Entendiendo por datos las variables dependientes: los resultados.

posible prescindir del trabajo experimental; habrá que conciliar ambas cosas en lo más práctico, en lo más rápido). Si aceptamos esta última idea como verdadera, entonces nuestro trabajo experimental debe estar diseñado de tal forma que sea capaz de alimentar eficientemente a nuestro modelo. Además de ello, el propio modelo debe basar su funcionamiento en situaciones medulares del fenómeno, tendiente a la profundidad en el conocimiento. Ambas posiciones desembocan en un fin común: el uso de variables de significado profundo, tales como las variables fisicoquímicas (termodinámicas o cinéticas) involucradas en el proceso (que bien pueden relacionarse con nuestras variables habituales siendo en algunos casos las mismas pero consideradas en un nuevo ámbito: la fisicoquímica).

La reacción de precipitación en su forma tradicional se lleva a cabo añadiendo un ácido inorgánico (preferentemente ácido sulfúrico) sobre una solución de silicato de sodio, y en estas condiciones resulta característico cómo el pH se sostiene en valores altos (entre 11 y 12) durante toda la reacción, para caer violentamente al final de ella, marcando de hecho la señal de terminación. Este fenómeno, que no es exclusivo de este sistema tiene un fondo importante: el equilibrio principal, algo que impide el paulatino descenso del pH durante la reacción a pesar del agregado del ácido. Como el equilibrio principal es un concepto importante en el desarrollo de este trabajo ahondaré un poco sobre él*.

El Equilibrio Principal

El equilibrio principal es exactamente lo que da origen a su nombre: el equilibrio más importante.

En términos generales cuando nos encontramos ante un fenómeno

*El equilibrio principal, descrito en forma ortodoxa, nace en la Escuela Francesa de Química Analítica, iniciada por Gastón Charlot (6)

no al cual contribuyen varias "fuerzas" de diversas calidades, existe una (en el caso más sencillo) que fija la cualidad que prevalece. Así pues, un electroimán es capaz de levantar un montón de chatarra, provocando un movimiento ascendente en ésta entre dos fuerzas que compiten: la gravitacional y la magnética, donde la segunda prevalece sobre la primera. De igual forma, un haz luminoso de color azul puede ser de tal intensidad que nos parezca blanco o de tal otra que no lo percibamos, en ambos casos prevalece la calidad intensidad sobre la calidad color. En estos dos ejemplos simplemente diríamos que las fuerzas importantes son la magnética y la intensidad respectivamente, lo cual no elimina a las otras sino que sencillamente las opaca*.

Tratándose de procesos químicos, sean desde el punto de vista cinético o termodinámico a veces existe de entre los muchos o pocos que intervienen en el sistema, uno que fija la condición que estamos midiendo y a partir del cual podemos caracterizar al sistema**. Todos los demás procesos, mas que contribuir a la presencia de la condición, son determinados por ella, que es precisamente la labor que generan los llamados amortiguadores (de uso muy extendido en la regulación de pH). De esta última idea tenemos la característica más importante del equilibrio principal: el equilibrio principal es aquel que existe entre las especies químicas mucho más concentradas del sistema respecto a la variable que medimos.

Habiendo ahondado un poco lo referente al equilibrio principal, regresemos sobre nuestro derrotero original.

*Aquí el término "fuerzas" infiere interacciones o interrelaciones entre las partículas que componen el sistema del que nace el fenómeno.

**Este hecho de poder caracterizar al sistema es, en mi opinión, lo más valioso del concepto del equilibrio principal, pues reduce un sistema muy complejo a algo muy sencillo, con la obvia simplificación de trábajo.

Ese pH, sostenido casi en forma invariable durante todo el lapso de tiempo de reacción de la sílica precipitada, tiene la clara explicación de la presencia de un equilibrio principal, equilibrio que es capaz de absorber el ácido agregado haciendo prevalecer la base original y su respectivo ácido conjugado; un ácido débil*, manifestando en conjunto un predominio sobre la función pH. Este predominio desaparece simultáneamente con la conversión de las últimas partículas de la base (para formar su ácido conjugado) y la aparición apreciable de las primeras partículas libres de ácido, originando un brusco cambio pues los protones libres ya no son controlados por el par base-ácido conjugado (que era el único control existente) creciendo rápidamente en concentración.

Así, la desaparición de la base durante la reacción no repercute en las condiciones de macroobservación, pues su magnitud varía muy poco, por ejemplo: a mitad de la reacción, aún queda la mitad de la base original y la concentración protónica yace en un escalón 10^{10} veces menor en magnitud en el seno de la reacción, de forma que aun cuando se lleva un grado de avance de 9/10 del tiempo de reacción, la distancia entre uno y otro es enorme, y es sólo cuando hemos agotado la base que se igualan tales concentraciones y se inicia un vertiginoso avance del orden de magnitud de la concentración en el medio para el ácido agregado.

El Modelo de Perturbaciones Aditivas.

Entre los diversos conocimientos que enmarca la química analítica, con su manera tan formal, tan metódica de analizar y resolver los problemas a los que uno puede enfrentarse, destaca un modelo, originado en la Escuela Francesa (6) y generalizado en esta Facultad, muy sencillo en principio pero de gran versatilidad, cuyos alcances no han sido del todo probados.

*Entendiendo la acidez en el sentido que da Brønsted

La generalización al modelo al que hago referencia (que aquí se denomina "modelo de perturbaciones aditivas para equilibrios químicos") fue desarrollado por Franco Pérez Arévalo*, a partir de una situación que yo resumiría con el cuestionamiento siguiente: si en vez de un equilibrio principal tengo dos o más equilibrios "principales", ¿qué puedo esperar que suceda?, es decir ¿qué ocurre cuando más de una interacción especie — especie define las condiciones del sistema?

Tal pregunta originada en la explicación del pH preva^lente durante una valoración de ácido sulfúrico con un hidróxi^do, no sólo fue contestada sino ampliamente rebasada.

La respuesta que Franco Pérez Arévalo imaginó puede expresarse llanamente diciendo que la proposición del equilibrio principal tiene un dejo de idealidad, y que algo más general sería proponer el "equilibrio apreciable" y hablar de "predominio parcial de los equilibrios", que en el mejor de los casos, en el más simple, nos guiará al llamado equilibrio principal.

Veamos pues la construcción básica del modelo, su funcionamiento y características a modo de tener, cuando menos, una visión general de él en cuanto a su uso y utilidad.

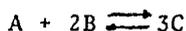
El modelo descansa en la idea antes expuesta, utilizando para ello la ley de acción de masas, la estequiometría del proceso involucrado y balances de materia y carga eléctrica (dado que en ocasiones trata con especies cargadas eléctricamente). Sus variables principales son la concentración y las constantes de equilibrio termodinámico**. A continua-

*Franco Pérez Arévalo realizó sus estudios de licenciatura en Ingeniería Química en la Facultad de Química de la U.N.A.M. y actualmente es profesor de Química Analítica en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Dicho modelo está ampliamente expuesto en su tesis de licenciatura (5).

**Aunque el modelo está originalmente pensado para una situación de equilibrio termodinámico, es mi opinión que su aplicación a sistemas "lentos", donde la cinética adquiere particular importancia, es algo absoluto, como se puede apreciar a través del ejemplo presentado.

ción presentaré brevemente el modelo mediante un ejemplo, que ahorrará muchas palabras que, aun siendo claras, dejarían una impresión sombría del asunto.

Supongamos entonces que tenemos el siguiente equilibrio:



Si en un reactor coloco x moles de A y $2x$ moles de B, ¿qué quedará al final?.

En principio podríamos contestar, revisando la estequiometría del equilibrio propuesto, que tendremos $3x$ moles de C y nada de A y B, pero con tan sólo esa información también podríamos decir que al final se tendrá lo mismo que al inicio o cualquier otro valor intermedio entre estos dos extremos, dependiendo de la magnitud de la constante de equilibrio. Sin embargo, si asignamos a "y" como la cantidad molar que desaparece de A, se puede decir en forma general que A, B y C, sin importar el valor de la constante de equilibrio, están definidas como sigue:

especie	A	B	C
moles	$(x-y)$	$(2x-2y)$	$3y$

Así, se podrían tener muchos pares de condiciones iniciales y finales, como pueden ser éstas:

especie	A	B	C
inicio 1	x	x	0
final 1	$(x-y)$	$(x-2y)$	$3y$
inicio 2	$2x$	x	$2x$
final 2	$(2x-y)$	$(x-2y)$	$(2x+3y)$
inicio 3	0	0	x
final 3	y	$2y$	$(x-3y)$ **

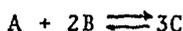
*Obsérvese que el factor de multiplicación de "y" para A, B y C no depende de las condiciones iniciales y finales, sino de la estequiometría del proceso exclusivamente.

**En este último, "y" significa no la cantidad que desaparece de A sino aquella que surge del equilibrio.

Este planteamiento establece que conociendo la constante asociada al equilibrio, así como las cantidades o concentraciones iniciales, se puede evaluar la condición al estado de equilibrio y, por lo tanto, definir al sistema*.

Lo hasta ahora expuesto no es aún el modelo generalizado, pues estas proposiciones son anteriores a él, y ya de uso muy difundido (6-10, 15-17), pero es una idea que sienta las bases del mismo.

Ahora supongamos que



no es la única interacción en el sistema, sino que además se tiene:



Entonces tendremos que incluir una variable más: z , que define la cantidad que desaparece de C por efectos de este segundo equilibrio. Así, para el primer caso recién tratado, se tendrá una relación entre las condiciones iniciales y aquellas en cualquier momento del proceso, como sigue:

especie	A	B	C	D	E	
inicio	x	2x	0	0	0	
cualquier momento	(x-y)	(2x-2y)	(3y-z)	z	4z	**

donde la aparición y desaparición de las especies sigue un riguroso orden estequiométrico, que implícitamente contiene a los balances de materia y carga.

*La evaluación de las condiciones de equilibrio es a través de la ecuación de la ley de acción de masas aplicada al equilibrio químico, y para el primer caso tenemos:

$$\frac{(C)^3}{(B)^2 (A)} = K \quad \delta \quad \frac{(3y)^3}{(2x-2y)^2 (x-y)} = K$$

donde hay que evaluar "y", que es la única incógnita.

**Ahora la evaluación de "y" y "z" es con las dos ecuaciones de equilibrio en forma simultánea.

En cuanto a los demás casos las condiciones iniciales y finales o representativas de cualquier instante del proceso serían:

especie	A	B	C	D	E
inicial 1	x	x	0	0	0
final 1	(x-y)	(x-2y)	(3y-z)	z	4z
inicial 2	2x	x	2x	0	0
final 2	(2x-y)	(x-2y)	(2x+3y-z)	z	4z
inicial 3	0	0	x	0	0
final 3	y	2y	(x-3y-z)	z	4z

Así sucesivamente se irá incluyendo una nueva variable para cada nueva interacción, donde la variable representa a la cantidad de una especie que se transforma en virtud de la interacción.

De esta última forma de ver como afecta cada interacción al sistema, se desprende el nombre bajo el cual se presenta aquí al modelo, pues se trata de una suma de los efectos individuales de cada interacción. Este detalle, guarda algo importante en sí: si $y \gg z$, la interacción "y" prácticamente define al sistema, inversamente cuando $z \gg y$ es "y" quien casi no interviene en la definición de las condiciones imperantes. Esto quiere decir que la magnitud relativa entre "z" y "y" nos permite definir la relación de predominio entre los equilibrios, llevándonos en momentos a desconsiderar alguno de ellos como equilibrio apreciable*. El modelo contempla entonces, la posibilidad de hacer tales simplificaciones y pretende además ser más preciso en lo que su variable significa, de tal manera que "y" y "z" no son de la forma en la que han sido presentados hasta ahora, sino que cambiando su fisonomía dan lugar a variables que físicamen

*Es necesario incluir aquí alguna nota sobre los equilibrios apreciables. El que un equilibrio sea o no apreciable, depende de qué es lo que deseamos apreciar; así pues, habrá equilibrios que sean apreciables sobre la concentración de una especie pero indiferentes para otra como es el caso siguiente: en el sistema en solución acuosa de ácido clorhídrico y nitrato de plata, existe la formación de un precipitado de cloruro de plata, y mientras que ese equilibrio de precipitación es muy importante sobre la concentración de la plata libre, no lo es sobre los protones, es pues un equilibrio apreciable e inapreciable.

te representan el grado de avance del proceso y, al mismo tiempo, la fracción de concentración inicial convertida de la especie a partir de la cual se considera el proceso; sencillamente el porcentaje de conversión*.

El replanteamiento para todos los casos con esta nueva cara sería:

especie	A	B	C	D	E	
inicial 0	x	2x	0	0	0	
final 0	$x(1-y)$	$x(2-2y)$	$x(3y-z)$	xz	4xz	
inicial 1	x	x	0	0	0	
final 1	$x(1-y)$	$x(1-2y)$	$x(3y-z)$	xz	4xz	
inicial 2	2x	x	2x	0	0	
final 2	$x(2-y)$	$x(1-2y)$	$x(2+3y-z)$	xz	4xz	
inicial 3	0	0	x	0	0	
final 3	xy	2xy	$x(1-3y-z)$	xz	4xz	**

y si ahora, apoyándonos cualitativamente en el valor de la constante de equilibrio, asignamos las variables "y" y "z" como el menor valor posible, o sea como la no conversión, tendremos valores de "y" y "z" muy pequeños, que en muchos casos serán insignificantes para formar parte de la concentración de A, B, C, D o E y por lo tanto del sistema.

Ahora bien, ¿qué es un valor insignificante?. Mientras que para un investigador sintetizar un compuesto con una conversión en toda su ruta del 10% es un éxito, pues la meta es la síntesis, para un industrial pudiera parecer algo insignificante. Para definir la significancia de un equilibrio, el modelo se ha apoyado en la apreciabilidad.

El modelo ha tenido en esta Facultad, como uso muy difundido

*Desde el punto de vista de cálculo, una variable así concebida representa gran comodidad, pues tratándose de ecuaciones cuadráticas, cúbicas o de órdenes superiores, todas las raíces negativas quedan eliminadas por no tener significado en el planteamiento, aunado a que el valor máximo de tales variables es la unidad y en ocasiones aún menos (valores de $1/n$ donde n es un entero positivo) dependiendo de la estequiometría.

**Véase como "x", una cantidad inicial, acompaña a las variables "y" y "z" cuando éstas son un número fraccionario adimensional.

do la predicción de curvas de valoración, y es mediante la forma de dichas curvas que son apreciables los equilibrios presentes en la solución. Al no considerar alguno de estos equilibrios en la elaboración de la curva teórica, la diferencia en forma con la curva experimental se hace notar, aumentando esto en la medida de la importancia del equilibrio no considerado. Experimentalmente se ha encontrado que para la función pH cualquier equilibrio con un valor de "y" o "z" mayor a 0.03 es apreciable, un valor menor será por tanto insignificante*.

Pero aquí cabe hacerse una pregunta: ¿cómo queda relacionada una valoración de una muestra con lo que hasta ahora se ha presentado?, ya que hasta ahora se tiene una relación entre concentraciones o cantidades iniciales y finales para un proceso, pero nada donde intervenga la dinámica de una valoración.

Pues bien, eso nos lleva a la última faceta del modelo de perturbaciones aditivas, que es la tabla de variación de cantidades molares.

Partiendo de la tabla de condiciones iniciales y finales ya vista, se considera a uno de los reactivos como un valorante y al otro como una sustancia a valorar, de manera que el segundo se encuentra agregado en su totalidad en el medio reactante y el otro se va añadiendo poco a poco, generando así varios estados "iniciales" y "finales", donde una de las especies sostiene constante su valor inicial y la otra lo va incrementando. Como esto nos obligaría a tener para una valoración tantos estados iniciales y finales como puntos quisiéramos analizar, con el consecuente problema de establecer una tabla de relación para cada punto, se ha resumido todo el conjunto de tablas en una sola (de la que se desprende una ecuación única), donde la cantidad inicial es variable, llevándonos en principio a una tabla que referida

*Esto no es necesariamente aplicable a otros sistemas, incluidos los de este trabajo.

a nuestro primer caso sería así:

Proceso		A + 2B	3C	
Especie	A	B	C	
Inicial	fx	2x	0	
Final	fx(1-y)	x(2-2y)	x(3y)	*

donde f representa una fracción porcentual, que es la propiedad que va cambiando con la valoración, partiendo desde cero que es el inicio de la valoración, hasta adquirir el valor de uno, donde se habrá agregado toda la cantidad x de A al sistema, marcando en este caso el punto estequiométrico entre A y B, y en cierta forma el final de la valoración.

Esta es, probablemente, la forma más simple y general de presentación de la tabla de variación de cantidades molares, pero su uso más específico ha obligado a ciertas modificaciones que hacen más compleja su presentación.

La primera de tales modificaciones obedece a la necesidad de poder plantear algo más accesible desde el punto de vista de concepto de la valoración y la cuantitatividad del proceso.

En general, las curvas de valoración utilizadas como método de titulación**, están ligadas a procesos de alta cuantitatividad, donde los reactivos, apenas en contacto, originan el producto, mas, si en el medio reactante no los hemos colocado en condiciones estequiométricas, uno de ellos desaparecerá limitando la formación de más producto, dejando al otro reactivo presente en el medio. Pensando así, podemos definir 3 zonas importantes en el proceso de valoración que, basado en nuestro ejemplo, quedaría como se se enumera a con-

*Es muy importante hacer notar que las cantidades iniciales y finales se han referido, hasta ahora, en términos de x para todas las especies, donde x es constante para ellas. Esta condición de estar referidas todas las especies a una cantidad común es indispensable para la validez del balance de materia cuando " y " y " z " representan fracciones, pues son fracciones de x precisamente.

**Entendiendo a la curva de valoración como el seguimiento de todo el proceso paso a paso y a la titulación como la búsqueda exclusiva del punto estequiométrico.

tinuación:

- 1-La zona en la que prevalece B, antes de la condición estequiométrica o antes del punto de equivalencia (APE).
- 2-La zona en la que se cumple la condición estequiométrica o punto de equivalencia (PE).
- 3-La zona donde prevalece A, después de cumplirse la condición estequiométrica o después del punto de equivalencia (DPE).

Este criterio de zonas, aunado al de alta cuantitatividad del proceso, genera una forma peculiar de considerar al balance de materia para cada especie. Respetando las condiciones de estequiometría que exige el proceso, para cada zona y tipo de especie, el balance de materia es:

Zona: APE Especie: Reactivo Valorado
(cantidad inicial -- cantidad agregada de valorante + cantidad de poco cuantitatividad del proceso)

Zona: PE y DPE Especie: Reactivo Valorado
(cantidad de poco cuantitatividad del proceso)

Zona: APE y PE Especie: Reactivo valorante
(cantidad de poco cuantitatividad del proceso)

Zona: DPE Especie: Reactivo Valorante
(Cantidad total agregada - cantidad agregada hasta el punto de equivalencia + cantidad de poco cuantitatividad del proceso)

Zona: APE, PE y DPE Especie: Productos
(cantidad inicial + cantidad agregada de valorante - cantidad de poco cuantitatividad del proceso)
donde el término poco cuantitatividad es el factor que comprende a variables del tipo de "y" y "z".

En otras palabras, lo que el balance de materia realiza es considerar que el proceso se realizará por completo, cubriendo el 100% de su ruta, para regresar después una pequeña cantidad por efecto del equilibrio químico, por lo que se reducen a un valor mínimo las variables del tipo "y" y "z".

En base a este tipo de tabla, el ejemplo que se ha venido manejando quedaría planteado así:

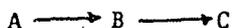
Especie	A	B	C
APE	xy	2x-2fx+2xy	3fx-3xy
PE	xy	2xy	3fx-3xy
DPE	$fx - f_{pe}x + xy$	2xy	3fx-3xy

Adicionalmente, se puede sustituir esta tabla de variación de cantidades molares por una tabla de variación de concentraciones molares, simplemente dando a x una u otra cualidad, dependiendo de lo que se desee trabajar, por lo que x quedará en términos de volúmenes y concentraciones, pero esta es la presentación que enmarca a ambas.

Este es, a grandes rasgos, el modelo de perturbaciones aditivas, con el que ahora se busca otro tipo de aplicación, que seguramente tiene en potencia.

Una Posibilidad de Aplicación

Estando yo familiarizado con el uso del modelo y apuntando hacia situaciones en el area cinética, imaginé que el modelo no tendría problema en definir procesos del tipo:



en donde en muchas ocasiones, B es el producto deseado. De hecho, el modelo debe poder establecer y cuantificar el tipo de relación entre A y B, así como entre C y B, y dar valores exactos de temperatura concentración y tiempos de residencia para cada una de las condiciones finales que se requiera: predominio de B o su valor máximo, predominio de C, mezcla equimolar de B y C, en fin, lo que se requiera. La idea original de este trabajo rondaba sobre la comprobación de este último pensamiento. Estaba enfocado entonces hacia el estudio de la reacción que da por resultado la slílica precipitada, cuyo esquema de reacción es ligeramente

parecido, concretamente:



donde n es cualquier entero positivo.

Sólo que en este caso la competencia no es entre dos reacciones en serie sino entre un "infinito" en paralelo para dar diversas clases de sílica dependiendo del valor de n . Al igual que en todos los casos anteriores, es necesario conocer a las especies A y B para tener una base firme que, por medio de las experimentaciones, nos permita establecer una función $A - \text{Proceso} - B$ y así predecir el comportamiento de A bajo determinadas condiciones, pronosticando la obtención de cierto tipo de B_n . Pero antes de definir a estas especies voy a resumir el trabajo que se pretendía hacer y los resultados que se esperaba lograr.

Las etapas son las siguientes:

- Estudio de ambas especies (A y B) para tener un punto de partida definido al conocer los estados inicial y final del proceso.
- Estudio de todos los procesos hasta ahora utilizados para tener una pauta de las variables más importantes.
- Translación de las variables desde el punto de vista empírico hasta uno de carácter fisicoquímico*.
- Análisis y obtención de la funcionalidad del proceso (la relación $A - \text{Proceso} - B$) a través del modelo de perturbaciones aditivas, que implica la proposición de modelos y constantes de comportamiento para interpretar la realidad.

Este último punto, correspondiente a la última etapa del trabajo, merece una explicación más amplia, que a continuación refiero.

En principio el modelo parece no ofrecer cualidades de búsqueda, pero el panorama que en realidad se presenta no es

*Relacionar, por ejemplo, las variables usuales con ΔG , pues bien se podría pensar que el resultado no depende de una combinación única de las variables sino de su influencia conjunta sobre valores de energía libre, energía de activación o bien entropías.

tan árido. El modelo ha sido usado con gran éxito para la predicción de curvas de valoración de sistemas reversibles y ya he mencionado mi pensar respecto a que pueda ser utilizado para otros sistemas: aquéllos irreversibles. De hecho una curva de valoración establece a cada nuevo instante, en cada nuevo punto de equilibrio un avance parcial del proceso global y, en suma, un patrón de comportamiento cinético donde la velocidad de reacción depende realmente de la velocidad de agregado del valorante. Es decir que la forma de una curva de valoración es igual a la función que describe una reacción, pero mientras que ambas siguen una propiedad en el seno del reactor, la primera relaciona a la cantidad adicionada de un reactivo con la propiedad, y la segunda a la propiedad con el tiempo que tarda en reaccionar un reactivo añadido en su totalidad desde el principio. Así, ahora se tendrán no sólo constantes de equilibrio termodinámico sino también aquellas de propiedad cinética.

Existe adicionalmente otra conveniencia del modelo: sea cual fuere la situación, el modelo relaciona las concentraciones de las especies a cada instante del proceso con la constante del mismo, y ésta está relacionada a su vez con otras propiedades fisicoquímicas, de tal forma que el seguimiento del proceso con el modelo dará información inmediata en el ámbito fisicoquímico. Adn más. si "y" o "z" están tan directamente ligadas al fenómeno (pues de hecho representan el impedimento de reacción; porciento de conversión) tal vez ellos mismos sean una medida comparativa del fenómeno; una propiedad fisicoquímica en sí*.

Todo esto no tiene su envoltura de absolutismo, pero hoy no hay algo que indique lo contrario y representa en sí una tesitura, aplicable a cualquier proceso.

Si bien este modelo, por el significado de sus "efectos particulares aditivos", contiene en sí ventajas sobre otros, no quiere decir que sea el único con el que se pueden hacer

*Se pretende realizar varios experimentos sobre sistemas ya conocidos para estudiar la veracidad de esta idea.

estudios como el que aquí se propone; existen otros modelos, algunos basados también en los equilibrios químicos, que parten de igual manera de balances globales de materia y que sirven para explicar los mismos fenómenos. El enfoque de este modelo de perturbaciones aditivas es tal vez su mejor cualidad, pues nos lleva equilibrio por equilibrio a través del sistema, permitiéndonos discernir importancias y revelando una idea muy completa de lo que ocurre.

Regresando sobre el trabajo pretendido, simplemente resta añadir que el resultado esperado es la obtención de una función fisicoquímica de la reacción, que permita predecir los cambios a realizar sobre las variables comúnmente usadas* con similares o iguales resultados de reacción, y buscar con ello la optimización del proceso.

El Silicato de Sodio

Se inició el trabajo realizando una investigación bibliográfica muy amplia, tanto de los procesos de precipitación como de las propiedades y características de A y B. Esta investigación dio por resultado un panorama poco extenso, incompleto, pero con buen grado de utilidad.

Referente a la información encontrada acerca de los procesos utilizados en la producción de diferentes variedades de sílicas (precipitada, gel, xerogel) se distinguen dos tendencias muy marcadas, una enfocada a la producción industrial de las sílicas conocidas y otra enfocada al descubrimiento de nuevas sílicas, con fines principalmente de investigación.

Sin embargo, la información que aportan es aproximadamente la misma (salvo sus particulares puntos de vista en cuanto a la optimización del proceso).

En el caso de las sílicas industriales, la atención se fija en la optimización de los tiempos de residencia, concentra-

*Mencionadas al inicio de esta introducción.

ción de materias primas (ácido y silicato de sodio), temperaturas, agitación y forma de agregado de reactivos para producir con mayor eficiencia las características de la sílica resultante. Así, la información detalla cuidadosamente todas las variables a seguir y las operaciones a realizar como si se tratara de hecho de un manual de operación. De manera muy similar ocurre en el caso de la formación de las nuevas sílicas, pues ahí también se detallan cuidadosamente todos los pasos a seguir y todo aquello que se debe vigilar para obtener el precipitado. Sin embargo, la intención al investigar nuevas formas de precipitación, en conjunto con el análisis del precipitado correspondiente, es precisamente adentrarse un poco en el fenómeno en sí, aunque algunos investigadores persiguen la obtención de sílicas de ciertas características* como meta primordial (de mayor superficie, mayor porosidad y otros).

Donde la información se ve enriquecida es en el estudio de las sílicas amorfas, que en resumen puede decirse que se trata de hermanas de una familia bajo la fórmula siguiente:



donde n y m son números enteros positivos, siendo la relación n/m la mayor responsable de las características principales que definen a las sílicas, como son la porosidad, el área superficial, el tamaño de partícula y la densidad de grupos silanol, en cierta manera su grado de amorfismo. Estas características microscópicas están muy ligadas entre sí, dando lugar a que la caracterización de las sílicas no abarque por completo a todas ellas. Entre estas caracterizau

*Algunos de estos trabajos, tanto industriales como de investigación, se incluyen como notas bibliográficas (18, 19, 21-30).

**El átomo de silicio está en realidad unido siempre a cuatro átomos de oxígeno, pero en promedio son dos, pues estos cuatro átomos los comparte con otros átomos de silicio. En forma parecida $(\text{H}_2\text{O})_m$ es una representación promedio, ya que H_2O es agua de formación que m está integra da realmente como grupos silanol (Si-OH).

ciones se pueden mencionar las siguientes*:

Determinación de la densidad aparente.

Velocidad de sedimentación.

Titulación vía húmeda de los grupos silanol.

Espectrofotometría en infrarrojo.

Determinación de curvas B.E.T.

Pruebas de uso específico para el cual está destinada la sílica (vulcanización de hule, absorción de principios activos, absorción de agua, deposición de catalizadores).

El grado de amorfismo que pueden presentar las sílicas es una línea infinita y la reproducibilidad de un cierto tipo útil en determinada industria resulta un asunto complicado. Es por ello que se ha puesto gran énfasis en el proceso.

Esta es una manera muy superficial de exponer la naturaleza de las sílicas amorfas, entre las que se encuentra la sílica precipitada, pero lo que a continuación comento muestra el por qué no se hace mayor profundización.

De toda la información referente al sistema silicato — Proceso — Sílica, donde existe un terreno comparativamente en blanco es en el silicato de sodio.

Si, hay información respecto a propiedades en el estado sólido y algunas macroscópicas del estado líquido como la densidad, la viscosidad o el índice de refracción (2-4), pero existe una gran incertidumbre en el estado molecular del silicato de sodio en solución acuosa. De hecho, la representación más general de los silicatos es aproximadamente aquella de las sílicas amorfas:



pero ahora el hidrógeno ha quedado sustituido por el sodio

*Los métodos están descritos en 1.

**También puede tener algunas moléculas de agua de cristalización y otras de agua ocluida.

y hasta se podría pensar que la formación de las sílicas no es sino la protonación tal cual del silicato de sodio, pero esto no pasa más allá del ámbito estequiométrico.

Debido a que la información disponible sobre el silicato de sodio no reunía las características necesarias para realizar un estudio tendiente a encontrar una función analítica que relacionara la terna silicato — proceso — sílica, el trabajo original dejó su lugar al estudio que aquí se presenta, que es la caracterización de la especie silicato, que ahora una vez concluido, sienta las bases para el estudio del fenómeno de la precipitación al definir cualitativa y cuantitativamente el comportamiento del silicato de sodio en solución acuosa.

Aunque no ha sido probado el modelo de perturbaciones aditivas para el estudio de situaciones como la que se pretendía, el estudio del silicato de sodio, realizado a través del mismo modelo, es un ejemplo de lo que se puede hacer; la profundidad que puede alcanzar continúa siendo algo desconocido.

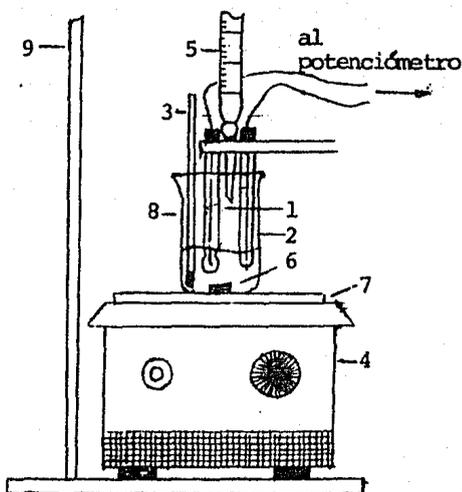
FASE EXPERIMENTAL

Equipo y Material

Todo el equipo y material de laboratorio que fue utilizado es el siguiente:

- Potenciómetro Beckman Zeromatic II analógico, con precisión de 0.1 pH.
- Electrodo de vidrio Beckman (interno $\text{Ag}^+ / \text{AgCl} \downarrow$).
- Electrodo de referencia Beckman (calomel saturado).
- Agitador magnético Corning.
- Termómetro Taylor (0-100°C) con precisión de 0.1°C.
- Reloj con precisión de 1 seg.
- Buretas graduadas de 10 ml. con precisión de 0.05 ml.
- Matraces volumétricos de 50, 100 y 200 ml.
- Pipetas volumétricas de 5, 10 y 20 ml.
- Vasos de precipitados de 100 ml.
- Piseta
- Botellas de plástico
- Soporte universal
- Losetas de barro

Montaje Experimental



- 1- electrodo de vidrio
- 2- electrodo de referencia
- 3- termómetro
- 4- agitador magnético
- 5- bureta graduada
- 6- magneto para agitación
- 7- loseta de barro
- 8- vaso de precipitados
- 9- soporte universal

Como se puede notar en la relación de equipo y material, el montaje experimental careció de regulador de temperatura, pues no se disponía de uno. En vista de eso y aprovechando el calor que desprende el motor del agitador magnético, se realizaron las pruebas a una temperatura superior a la ambiente, de forma que ese calor generado la sostuviera durante toda la prueba. Sin embargo, el calor generado era superior al que se disipaba de la solución, con el consecuente aumento indeseable de la temperatura. Esta dificultad se resolvió con las losetas de barro, que alternadamente se enfriaban con agua y se colocaban entre el vaso de precipitados y el plato del agitador, disminuyendo la rapidez del calentamiento para sostener la temperatura dentro del rango de $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$.

Sustancias.

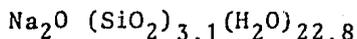
Las sustancias, tanto para el análisis del silicato como para la experimentación en sí, fueron:

- Amortiguador pH 10 (a base de boratos).
- Agua destilada y desgasada.
- Silicato de sodio, grado industrial (9.4% peso Na_2O y 28.3% peso SiO_2) diluido a varias concentraciones.
- Hidróxido de potasio diluido a varias concentraciones.
- Acido clorhídrico diluido a varias concentraciones.
- Nitrógeno.
- Fluoruro de sodio neutralizado.
- Indicador anaranjado de metilo.
- Indicador mixto (rojo de metilo - verde de bromocresol).

Preparación de Soluciones

Se tituló la muestra de silicato de sodio con un método colorimétrico (3), dando por resultado los valores recién mencio

nados ($\%Na_2O = 9.4$, $\%SiO_2 = 28.3$) y descrito a través de la siguiente fórmula condensada:



A continuación se diluyó esta muestra original con agua destilada desgasada, para dar lugar mediante alícuotas sucesivas a las diferentes concentraciones que se trabajó. Una vez preparadas las soluciones- se sometieron a un burbujeo de gas nitrógeno y se guardaron en envases de plástico*.

Se prepararon también por alícuotas sucesivas y con agua destilada desgasada las soluciones valorantes de ácido clorhídrico y las de potasa. La muestra madre de potasa se tituló contra una muestra patrón de ácido clorhídrico, y en base a ella se hicieron las demás titulaciones.

Desarrollo y Resultados.

La experimentación hecha abarca una zona de concentración comprendida entre 0.001 M en SiO_2 y 1 M en SiO_2 , escogido el límite superior por ser la zona en la cual se presenta el fenómeno de la precipitación y el inferior por razones de precisión de medida, ya que a medida que se diluye, se diluye también la apreciabilidad de lo que se quiere observar.

En ese orden de concentraciones, el intervalo de pH que se maneja abarca desde 7 hasta 11.5 aproximadamente, el límite superior, ya que el silicato en su estado original (ya diluido) no presenta valores más elevados, y el inferior debido a que se realizó una calibración tendiente al estudio de

*El cuidado puesto en el empleo de agua destilada desgasada y el burbujeo posterior de nitrógeno obedece a la facilidad con que se contaminan con CO_2 las muestras de silicato, produciéndose una apreciable carbonatación, particularmente en las muestras de mayor dilución, algunas de las cuales se usaron recién preparadas. En cuanto al envase de plástico se debe a que se observó la descomposición de muestras guardadas en vidrio por tiempo prolongado (algunas semanas), cosa que no ocurría en el plástico, por carecer de la interacción solución-envase del vidrio.

la zona básica, aunque cualitativamente se puede llegar hasta un pH de 3, determinado por la concentración del ácido utilizado.

Aunque los resultados están orientados en términos de la concentración de SiO_2 (por motivos que adelante se detallan), por comodidad las soluciones se consideraron a partir de Na_2O , pues es el responsable estequiométrico de la neutralización.

El trabajo experimental consistió exclusivamente en valoraciones ácido - base, donde el valorante fue el ácido clorhídrico y la solución valorada el silicato de sodio en solución acuosa.

En todas las valoraciones se utilizó una concentración de ácido valorante de cuando menos cinco veces la concentración (en molaridad) del silicato de sodio, con el fin de no tener una variación de volumen muy grande entre el inicio y el final, pues ello provocaría un cambio muy grande entre la concentración inicial y final del SiO_2 , que para fines de interpretación gráfica de resultados, no es muy adecuado. Lo ideal sería haber tenido las valoraciones hechas a una concentración total constante de SiO_2 , pero esto implica un volumen nulo o muy pequeño del valorante, obligando esto entonces a tener una bureta más precisa o a valorar grandes cantidades de silicato. Es por ello que la máxima concentración del ácido valorante fue de diez veces aquella del silicato.

Por término medio, y con muy pequeñas variaciones, las condiciones experimentales fueron:

- calibración del potenciómetro pH 10 *
- temperatura $25.5^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$
- tiempo de valoración 31 minutos
- volumen valorado 30 ml
- con agitación turbulenta y agregado intermitente acompasado

*Está hecho a pH 10, pues la zona que se deseaba estudiar específicamente era la zona básica, y el potenciómetro utilizado exige este tipo de calibración.

Adicionalmente a las valoraciones del silicato, se realizaron otras de potasa con ácido clorhídrico, que se intercalaron con las primeras. La razón para realizar estas valoraciones fue poder vigilar el comportamiento del electrodo de vidrio prueba tras prueba, pues se temían algunas modificaciones irreversibles en su membrana, al estar en contacto con las soluciones de silicato de sodio. A ello se debe también el tiempo de valoración tan corto.

El orden en el que se llevaron a cabo las pruebas es el siguiente: I, II, III, A1, B1, IV, C1, D1, E1, G1, V, H1, A2, B2, C2, VI, D2, E2, G2, H2, VII, A3, B3, C3, D3, VIII, E3, G3, H3, IX, A4, B4, A5, B5, X, A6, A7, B6, D4, D5, XI, E4, E5, C4, C5, F1, F2, F3, XII.

donde los números romanos corresponden a las valoraciones de potasa, las letras a los 8 diferentes tipos de valoraciones de silicato y el número adicional de la letra al número de prueba de igual concentración.

Todos estos resultados experimentales se resumen en las tablas 1 y 2 y en los diagramas 1 y 2.

Prueba	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	\bar{A}
C. Sil. ($\times 10^{-4}$)	5.04	4.99	5.04	4.87	4.99	4.87	4.82	4.87
Conc. Acido	0.00522							
Duración	30	30	33	31	29	26	31	30
P. Equivalencia	5.8	5.75	5.8	5.6	5.75	5.6	5.55	5.6
Temperatura	26.0	25.5	25.6	24.7	25.3	25.2	26.0	25.0
Edad Muestra	8 d.	13 d.	19 d.	30 m.	90 m.	15 m.	45 m.	
	pH							
ml HCl								
0.0	10.05	9.75	8.85	10.15	10.05	10.2	10.2	10.15
0.5	10.0	9.6	8.2	10.05	10.0	10.1	10.1	10.05
1.0	9.9	9.45	7.8	9.95	9.9	10.0	10.0	9.95
1.5	9.8	9.3	7.5	9.9	9.8	9.9	9.9	9.85
2.0	9.65	9.1	7.3	9.8	9.7	9.8	9.85	9.75
2.5	9.55	8.7	7.2	9.7	9.6	9.75	9.7	9.65
3.0	9.4	7.9	7.05	9.6	9.45	9.6	9.6	9.55
3.5	9.2	7.4	6.9	9.5	9.35	9.5	9.5	9.45
4.0	8.9	7.1	6.75	9.3	9.1	9.3	9.25	9.3
4.25	8.6	7.0	6.7	9.2	9.0	9.2	9.15	9.2
4.5	8.0	6.9	6.6	9.05	8.8	9.05	9.0	9.05
4.75	7.4	6.8	6.5	8.85	8.5	8.85	8.7	8.85
5.0	7.1	6.65	6.4	8.45	7.65	8.55	8.2	8.5
5.25	6.85	6.4	6.2	7.6	7.05	7.65	7.3	7.65
5.5	6.5	6.15	6.0	6.8	6.5	6.65	6.5	6.5
5.75	6.0	5.6	5.65	5.85	5.85	5.5	5.5	5.5
6.0	5.2	5.0	5.2	5.2	5.1	5.0	4.95	5.05
6.25	4.85	4.8	4.9	4.9	4.75	4.7	4.7	4.8
6.5	4.65	4.55	4.75	4.7	4.6	4.55	4.55	4.6
7.0	4.4	4.35	4.5	4.45	4.35	4.35	4.35	4.4
7.5	4.25	4.2	4.35	4.3	4.2	4.2	4.2	4.25
8.0	4.1	4.1	4.25	4.2	4.1	4.1	4.1	4.15
8.5	4.0	4.05	4.2	4.15	4.05	4.05	4.05	4.05
9.0	4.0	4.0	4.1	4.1	3.95	4.0	4.0	4.0
9.5	3.9	3.95	4.05	4.0	3.9	3.9	3.9	3.9

Tabla 1.-

Resumen de datos experimentales en la valoración de varias muestras de silicato de sodio de relación molar entre los óxidos de sodio y silicio de 3.1, es decir $\text{Na}_2\text{O} - 3.1 \text{SiO}_2$.

Las titulaciones se hicieron con HCl, usando un electrodo de vidrio para efectuar las mediciones de pH, y uno de calomel saturado como electrodo de referencia. El sistema se calibró para esto a pH 10.

En todas las pruebas se titularon 30 ml de muestra, aproximándose los datos de pH a 0.05 unidades de pH.

*Todas las concentraciones son molaridades.

La concentración del silicato es el valor experimental expresado en términos de Na_2O .

La duración de la prueba esta expresada en minutos; el punto de equivalencia en ml de HCl; la temperatura en °C y el añejamiento de la muestra en días o minutos.

Prueba	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	\bar{B}	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	\bar{C}	
C. Sil. ($\times 10^{-4}$)	9.78	9.78	9.78	9.78	9.68	9.57	9.78	23.9	24.1	23.9	24.1	23.9	24.0	
Conc. Acido	0.00522							0.0261						
Duración	30	29	31	30	32	30	30	32	28	32	30	27	30	
P. Equivalencia	11.25	11.25	11.25	11.25	11.1	11.0	11.25	5.5	5.55	5.5	5.55	5.5	5.5	
Temperatura	25.5	25.0	25.5	25.5	25.6	25.2	25.5	25.0	25.5	24.8	25.8	25.5	25.5	
Edad Muestra	8 d.	14 d.	19 d.	30 m.	90 m.	20 m.		9 d.	14 d.	20 d.	20 m.	50 m.		
	ml HCl							pH						
	B	C												
0.0	0.0	10.2	10.1	10.1	10.2	10.2	10.3	10.2	10.3	10.3	10.35	10.5	10.4	10.35
1.0	0.5	10.1	10.0	10.0	10.1	10.1	10.2	10.1	10.2	10.15	10.25	10.35	10.3	10.25
2.0	1.0	10.0	9.9	9.95	10.0	10.0	10.1	10.0	10.1	10.0	10.15	10.25	10.2	10.15
3.0	1.5	9.9	9.8	9.8	9.9	9.9	10.05	9.9	10.0	9.95	10.0	10.15	10.1	10.05
4.0	2.0	9.8	9.7	9.7	9.8	9.8	9.9	9.8	9.9	9.8	9.9	10.0	10.0	9.95
5.0	2.5	9.7	9.6	9.6	9.75	9.7	9.8	9.7	9.8	9.7	9.75	9.9	9.9	9.9
6.0	3.0	9.65	9.5	9.4	9.65	9.6	9.7	9.6	9.7	9.55	9.6	9.8	9.75	9.75
7.0	3.5	9.4	9.3	9.1	9.5	9.45	9.55	9.5	9.55	9.4	9.35	9.65	9.6	9.6
8.0	4.0	9.2	9.05	8.45	9.3	9.25	9.4	9.3	9.4	9.2	8.85	9.5	9.45	9.45
8.5	4.25	9.1	8.8	7.75	9.2	9.15	9.3	9.2	9.25	-	8.3	9.35	9.3	9.3
9.0	4.5	8.9	8.5	7.35	9.05	9.0	9.15	9.05	9.1	8.9	7.65	9.2	9.2	9.2
9.5	4.75	8.55	7.7	7.0	8.85	8.8	9.0	8.9	8.9	8.6	7.2	9.0	9.05	9.0
10.0	5.0	7.7	7.15	6.75	8.55	8.4	8.7	8.55	8.65	7.95	6.85	8.75	8.75	8.75
10.5	5.25	6.9	6.8	6.5	7.65	7.4	8.05	7.7	7.7	7.0	6.45	8.05	8.0	7.9
11.0	5.5	6.3	6.3	6.0	6.8	6.5	6.6	6.6	6.35	6.15	5.5	6.45	6.6	6.45
11.5	5.75	5.2	5.35	5.15	5.7	5.3	5.15	5.2	4.5	4.5	4.5	4.6	4.6	4.5
12.0	6.0	4.7	4.7	4.75	4.9	4.7	4.7	4.7	4.1	4.1	4.2	4.2	4.2	4.2
12.5	6.25	4.4	4.5	4.5	4.55	4.45	4.45	4.5	3.9	3.95	4.0	4.0	4.0	4.0
13.0	6.5	4.25	4.3	4.35	4.5	4.3	4.3	4.3	3.8	3.9	4.0	3.9	3.85	3.9
14.0	7.0	4.1	4.1	4.2	4.15	4.1	4.1	4.1	3.6	3.6	3.7	3.7	3.65	3.65
15.0	7.5	3.95	4.0	4.05	4.0	3.95	4.0	4.0	3.5	3.5	3.6	3.55	3.55	3.55
16.0	8.0	3.85	3.9	3.95	3.9	3.9	3.9	3.9	3.4	3.4	3.5	3.45	3.45	3.45
17.0	8.5	3.8	3.8	3.9	3.85	3.8	3.8	3.8	3.3	3.3	3.45	3.4	3.35	3.35
18.0	9.0	3.7	3.8	3.8	3.8	3.75	3.75	3.75	3.25	3.3	3.4	3.3	3.3	3.3
19.0	9.5	3.7	3.7	3.8	3.7	3.7	3.7	3.7	3.2	3.2	3.35	3.25	3.25	3.25

Tabla 1.- Cont.

Prueba	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	\bar{D}	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	\bar{E}	
C. Sil. ($\times 10^{-3}$)	4.82	4.82	4.78	4.82	4.78	4.8	9.61	9.61	9.61	9.61	9.61	9.61	
Conc. Acido	0.0522												
Duración	33	32	34	29	28	32	29	30	32	30	31	30	
P. Equivalencia	5.55	5.55	5.5	5.55	5.5	5.52	11.05	11.05	11.05	11.05	11.05	11.05	
Temperatura	25.5	25.0	25.5	25.2	25.4	25.5	25.0	25.5	25.0	25.5	25.6	25.5	
Edad Muestra	9 d.	15 d.	19 d.	30 m.	60 m.		11 d.	16 d.	21 d.	30 m.	60 m.		
ml HCl		pH					pH						
D	E												
0.0	0.0	10.65	10.6	10.6	10.5	10.5	10.55	10.9	10.9	11.0	10.75	10.75	10.85
0.5	1.0	10.5	10.45	10.5	10.4	10.4	10.45	10.75	10.75	10.85	10.65	10.65	10.75
1.0	2.0	10.4	10.3	10.35	10.3	10.3	10.35	10.6	10.6	10.7	10.55	10.55	10.6
1.5	3.0	10.25	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.5	10.5	10.6	10.45	10.45	10.5
2.0	4.0	10.1	10.05	10.05	10.1	10.1	10.1	10.4	10.35	10.45	10.3	10.3	10.35
2.5	5.0	10.0	9.95	9.95	10.0	9.95	9.95	10.25	10.1	10.3	10.2	10.2	10.2
3.0	6.0	9.9	9.75	9.7	9.85	9.85	9.85	10.1	10.1	10.15	10.1	10.1	10.1
3.5	7.0	9.7	9.6	9.5	9.75	9.7	9.7	10.0	9.9	10.0	9.95	9.95	9.95
4.0	8.0	9.55	9.35	9.15	9.55	9.5	9.55	9.8	9.75	9.8	9.75	9.75	9.75
4.25	8.5	9.4	9.15	8.8	9.45	9.4	9.4	9.7	-	9.7	9.6	9.65	9.65
4.5	9.0	9.3	8.85	8.05	9.35	9.25	9.3	9.5	9.45	9.5	9.5	9.5	9.5
4.75	9.5	9.1	8.4	7.4	9.15	9.05	9.1	9.3	9.25	9.25	9.25	9.25	9.25
5.0	10.0	8.85	7.5	7.0	8.85	8.7	8.8	9.0	8.9	8.75	8.9	8.85	8.9
5.25	10.5	8.3	6.85	6.7	8.25	7.8	8.1	8.2	8.2	7.8	8.3	8.15	8.2
5.5	11.0	6.9	5.85	6.15	6.95	6.55	6.8	6.4	6.65	6.5	7.05	6.85	6.7
5.75	11.5	4.45	4.2	4.6	4.35	4.25	4.35	4.0	4.1	4.25	4.1	4.15	4.1
6.0	12.0	3.9	3.9	4.05	3.9	3.9	3.9	3.6	3.7	3.8	3.7	3.65	3.7
6.25	12.5	3.7	3.7	3.8	3.7	3.65	3.7	-	3.5	3.6	3.5	3.5	3.5
6.5	13.0	3.5	3.55	3.65	3.55	3.55	3.55	3.3	3.35	3.45	3.35	3.35	3.35
7.0	14.0	3.35	3.4	3.45	3.35	3.35	3.4	3.1	3.2	3.25	3.15	3.15	3.15
7.5	15.0	3.2	3.25	3.3	3.2	3.2	3.25	3.0	3.05	3.15	3.05	3.05	3.05
8.0	16.0	3.1	3.2	3.2	3.15	3.1	3.15	2.9	2.95	3.05	2.95	2.95	2.95
8.5	17.0	3.05	3.1	3.15	3.05	3.05	3.1	2.85	2.9	3.0	2.9	2.9	2.9
9.0	18.0	3.0	3.05	3.1	3.0	3.0	3.05	2.8	2.8	2.9	2.85	2.85	2.85
9.5	19.0	2.95	3.0	3.05	2.95	2.95	3.0	2.75	2.8	2.85	2.8	2.8	2.8

Tabla 1.- Cont.

Prueba	F-1	F-2	F-3	\bar{F}	G-1	G-2	G-3	\bar{G}	H-1	H-2	H-3	\bar{H}
C. Sil. ($\times 10^{-2}$)	2.39	2.41	2.39	2.4	4.82	4.82	4.82	4.82	9.6	9.6	9.6	9.6
Conc. Acido	0.2612				0.522				1.045			
Duración	31	29	30	30	29	32	33	32	32	33	35	34
P. Equivalencia	5.5	5.45	5.5	5.5	5.55	5.55	5.55	5.55	5.55	5.55	5.55	5.55
Temperatura	25.2	25.3	25.4	25.3	25.0	25.5	25.5	25.4	25.3	25.3	25.6	25.5
Edad Muestra	10 m.	40 m.	80 m.		11 d.	16 d.	21 d.		12 d.	17 d.	21 d.	
ml HCl	pH			pH				pH				
0.0	11.05	11.05	11.05	11.05	11.25	11.3	11.4	11.3	11.5	11.45	11.5	11.5
0.5	11.0	10.9	10.9	10.95	11.1	11.2	11.25	11.2	11.3	11.3	11.35	11.3
1.0	10.85	10.8	10.8	10.8	11.0	11.1	11.1	11.1	11.2	11.2	11.25	11.2
1.5	10.75	10.7	10.7	10.7	10.85	10.95	11.0	10.95	11.1	11.1	11.1	11.1
2.0	10.65	10.6	10.6	10.6	10.8	10.85	10.85	10.85	10.9	10.95	10.95	10.95
2.5	10.55	10.5	10.45	10.5	10.65	10.7	10.75	10.7	10.75	10.8	10.85	10.8
3.0	10.4	10.3	10.3	10.35	10.5	10.6	10.6	10.6	10.6	10.65	10.65	10.65
3.5	10.2	10.15	10.1	10.15	10.25	10.4	10.35	10.35	10.3	10.45	10.4	10.4
4.0	9.95	9.9	9.9	9.9	10.0	10.1	10.1	10.1	10.0	10.0	10.05	10.0
4.25	9.8	9.7	9.7	9.75	9.8	9.9	9.85	9.85	9.75	9.8	9.8	9.8
4.5	9.5	9.55	9.5	9.5	9.55	9.6	9.6	9.6	9.5	9.5	9.5	9.5
4.75	9.2	9.15	9.2	9.2	9.2	9.25	9.2	9.2	9.1	9.1	9.1	9.1
5.0	8.7	8.6	8.75	8.7	8.8	8.75	8.85	8.8	8.65	8.6	8.55	8.6
5.25	8.0	7.85	8.0	7.95	8.1	8.2	8.05	8.1	7.9	7.8	7.85	7.85
5.5	6.3	4.7	6.5	6.4	7.1	6.8	6.7	6.85	6.5	6.45	6.3	6.4
5.75	3.5	3.5	3.55	3.5	3.4	3.45	3.4	3.4	3.0	3.1	3.1	3.1
6.0	3.2	3.15	3.2	3.2	2.9	3.05	3.0	3.0	2.65	2.7	2.7	2.7
6.25	3.0	3.0	3.05	3.0	2.7	2.8	-	2.75	2.45	2.5	2.5	2.5
6.5	2.9	2.85	2.9	2.9	2.6	2.7	2.7	2.7	2.3	2.35	2.4	2.35
7.0	2.7	2.7	2.7	2.7	2.4	2.5	2.5	2.5	2.15	2.2	2.2	2.2
7.5	2.6	2.6	2.6	2.6	2.25	2.4	2.4	2.35	2.05	2.05	2.1	2.05
8.0	2.55	2.5	2.5	2.5	2.2	2.3	2.3	2.3	1.9	2.0	2.0	2.0
8.5	2.5	2.4	2.45	2.45	2.1	2.2	2.25	2.2	1.85	1.9	1.95	1.9
9.0	2.4	2.35	2.4	2.4	2.0	2.15	2.15	2.1	1.8	1.85	1.9	1.85
9.5	2.35	2.3	2.3	2.3	2.0	2.1	2.1	2.1	1.7	1.8	1.85	1.8

Tabla 1.- Cont.

Prueba	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	PROM
Conc. KOH	0.084 M												
Conc. HCl	0.104 M												
Duración	30	30	30	29	27	27	28	25	27	24	27	24	27
P. Equivalencia	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	24.25
Temperatura	26.0	26.5	25.0	26.0	26.0	26.0	26.0	25.2	25.5	24.8	26.0	23.0	26.0
ml HCl													
	pH												
0.0	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.0	13.05	13.15	13.1	13.1	13.05	13.05	13.1
2.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.05	13.0	13.0	13.0	12.95	13.0
4.0	12.95	12.95	12.95	12.95	12.9	12.9	12.9	12.95	13.0	12.95	12.9	12.95	12.9
6.0	12.9	12.9	12.9	12.9	12.8	12.8	12.9	12.95	12.9	12.85	12.9	12.8	12.9
8.0	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	12.75	12.85	12.85	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8
10.0	12.7	12.75	12.7	12.7	12.7	12.7	12.8	12.8	12.75	12.75	12.75	12.7	12.75
12.0	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.7	12.7	12.7	12.65	12.65	12.6	12.65
14.0	12.5	12.55	12.5	12.55	12.5	12.5	12.6	12.6	12.6	12.55	12.55	12.5	12.55
16.0	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.5	12.5	12.45	12.45	12.4	12.4	12.4
18.0	12.25	12.3	12.25	12.3	12.25	12.2	12.35	12.35	12.3	12.3	12.3	12.25	12.3
20.0	12.05	12.1	12.1	12.1	12.05	12.0	12.15	12.15	12.1	12.1	12.1	12.0	12.1
22.0	11.6	11.75	11.7	11.8	11.7	11.6	11.85	11.8	11.7	11.75	11.7	11.55	11.7
24.0	7.9	10.2	10.9	10.3	9.6	8.95	10.55	10.3	8.95	8.6	9.2	7.5	9.5
24.5	6.15	6.0	6.7	6.75	6.2	6.25	7.25	7.9	6.5	4.7	4.3	4.7	6.1
25.0	3.7	3.6	4.0	3.9	3.7	3.9	4.0	4.5	4.05	3.7	3.65	3.7	3.85
25.5	3.3	3.3	3.5	3.45	3.4	3.5	3.6	3.75	3.6	3.4	3.4	3.45	3.45
26.0	3.0	3.1	3.3	3.25	-	3.3	3.4	3.5	3.4	3.3	3.2	3.3	3.25
27.0	2.8	2.9	3.05	3.0	3.0	3.1	3.15	3.2	3.2	3.05	3.05	3.2	3.05
28.0	2.7	2.7	2.9	2.9	2.9	2.9	3.0	3.05	3.05	2.95	2.9	3.0	2.9
29.0	-	2.65	2.8	2.8	2.8	2.8	2.9	2.95	2.95	2.85	2.8	2.9	2.85
30.0	2.55	2.55	2.7	2.7	2.7	2.75	2.8	2.85	2.9	2.75	2.75	2.8	2.75

Tabla 2.-

Resumen de datos experimentales en la valoración de 30 ml de una solución de KOH con HCl, usada como un método de control del comportamiento del electrodo de vidrio empleado en las valoraciones de silicato de sodio. El sistema utilizó un electrodo de calomel saturado como referencia y se calibró a pH 10.

*La duración esta expresada en minutos, la temperatura en °C y el punto de equivalencia en ml de HCl.

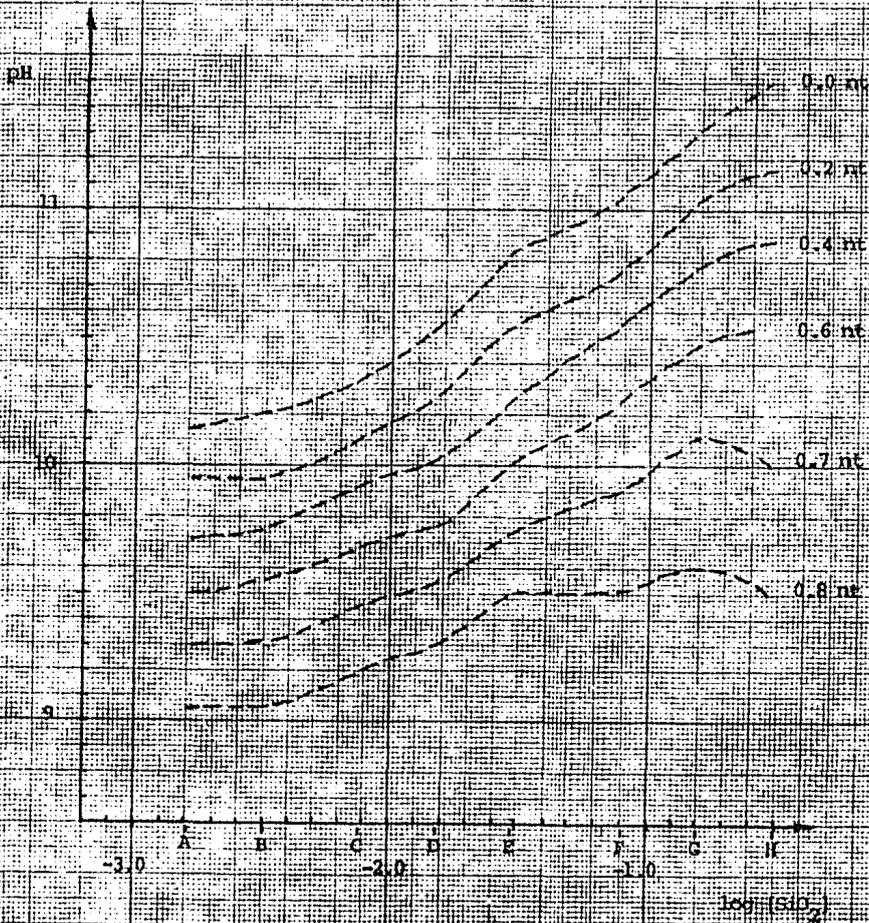


Diagrama 1.-

Curvas experimentales pH - \log_{10} concentración SiO_2 pura de 0 - 3.1 SiO_2 a distintos grados de neutralización con NaCl (nt).

Las mediciones de pH están efectuadas con un electrodo de vidrio usando como referencia un electrodo de calomel saturado y calibrando el sistema a pH 10.

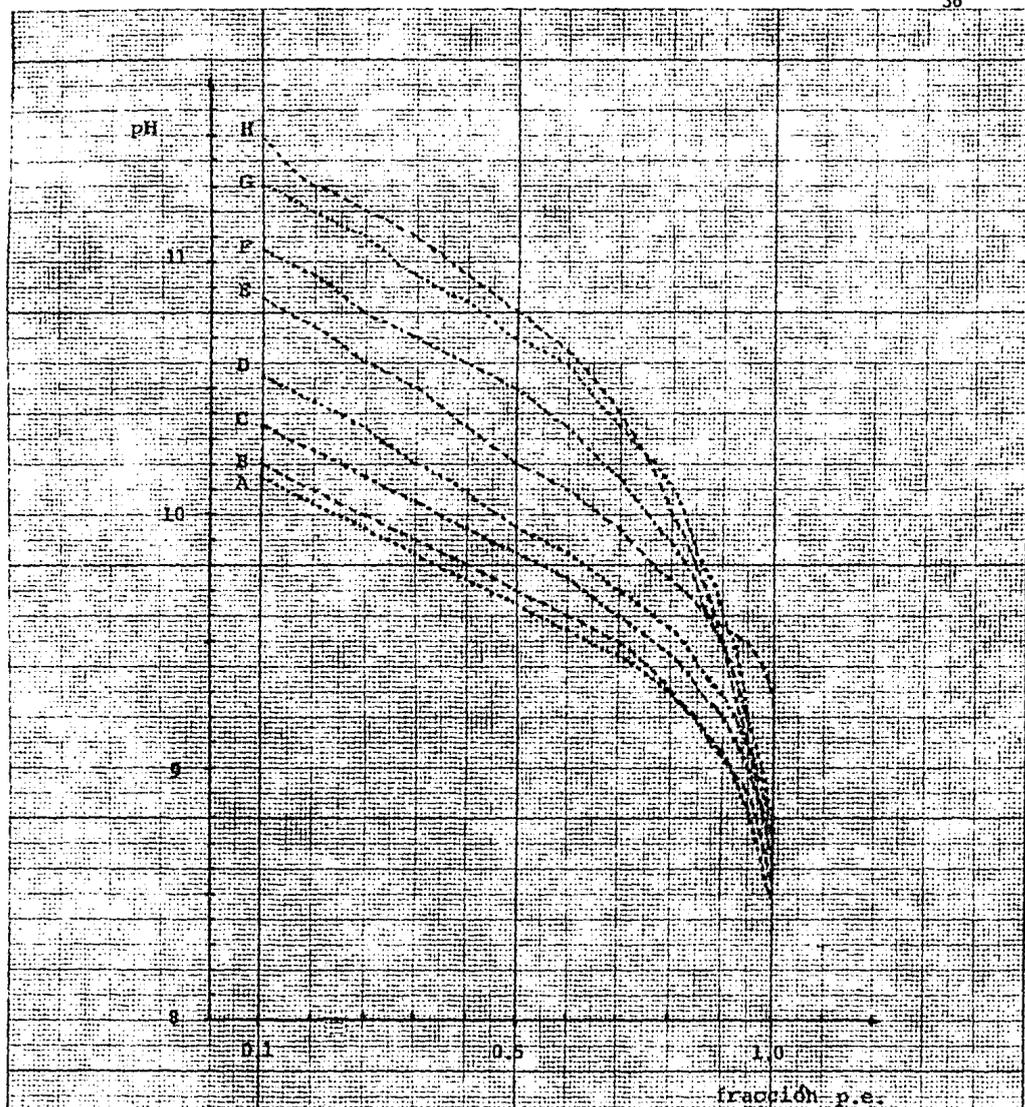


Diagram 2.

Curvas experimentales $\text{pH} = f(\text{fracción del punto de equivalencia})$ para $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.1 \text{SiO}_2$, al neutralizar con HCl muestras con diferentes concentraciones de SiO_2 , cuyas molaridades fueron: A, 0.00151; B, 0.00303; C, 0.00744; D, 0.0149; E, 0.0298; F, 0.0745; G, 0.149; H, 0.298. Las mediciones de pH fueron hechas con un electrodo de vidrio, referido a uno de calomel saturado con calibración del sistema a pH 10.

DISERTACION TEORICA

Para todo el desarrollo teórico se empleó como principal instrumento de trabajo una calculadora programable Texas Instruments TI-59, además se probó un buen número de modelos y se utilizaron muchas hojas de papel, aunque el resumen muestra poco de todo el trabajo teórico que forjó el modelo final.

La forma adoptada para la proposición de modelos fue un devenir poco ortodoxo. A partir de la incipiente y a veces contradictoria información publicada sobre el silicato de sodio y de los datos y diagramas obtenidos en la fase experimental, fueron surgiendo ideas para moldear el comportamiento del silicato en las valoraciones. Así, algunas veces se usaron aproximaciones gráficas y, otras tantas, numéricas, siempre buscando la interpretación del fenómeno con ideas que saltaban de aquí para allá y, en ocasiones, con contradicciones en ellas mismas, obligando a justificaciones innumerables veces. Pero mientras que las ideas aparecían y se desvanecían, algunas fueron dejando huella, dejando parte de sí, para lograr el modelo global que se presenta como resultado.

El modelo de perturbaciones aditivas fue un factor indispensable, pues no sólo dio una pauta gráfica y numérica de la cercanía de la interpretación de la realidad escondida en el silicato de sodio, sino desechó instantánea y numéricamente las proposiciones de aquellas interacciones y especies que nada tenían que ver con esa interpretación, simplemente indicando: "este equilibrio no es apreciable", "éste es muy apreciable", "éste no existe" o "el planteamiento de este equilibrio es al revés, es más apreciable de lo que propones". Una vez inyectada la idea física concreta en el modelo, la respuesta que se obtiene de él es también muy concreta.

Finalmente, antes de entrar en materia, quisiera mencionar que una buena parte de las ideas que surgieron para proponer el modelo, pasaron por un tamiz un tanto estricto aunque por medio de pláticas muy informales con Alberto Rojas Hernández, discutiendo no sobre números y valores de constantes termodi-

námicas, sino sobre conceptos, enfoques y formas de las especies que aquí se proponen.

Ahora trataré de ser ordenado en esta disertación para no reproducir fielmente el estudio teórico, y dejar en claro los grandes pasos que se dieron, haciendo un poco de lado las visicitudes de cada paso, detallando el método tan sólo y algunas características del desarrollo.

Método

En resumen, el método de estudio teórico fue:

- Proposición de especies y sistemas de equilibrio entre ellas, con su constante correspondiente.
- Desarrollo del modelo de perturbaciones aditivas para estas interacciones.
- Cálculo de la curva teórica.
- Confrontación con la curva real.
- Nueva proposición de especies e interacciones.

En cada una de las pruebas, el camino - intención, era adecuar la forma de la curva teórica a aquélla de la experimental, con una diferencia numérica entre el dato teórico y el experimental dado por:

$$(\text{dato experimental}) - (\text{dato teórico}) = 0.15 \text{ pH}$$

pues fue la separación constante de las pruebas de control clorhídrico - potasa, cuyo modelo teórico para la valoración de 30 ml de KOH 0.084 M con HCl 0.104 M está dado por la siguiente tabla de variación de concentraciones molares:

Especie	H ⁺	OH ⁻
APE	—	$\frac{(30)(0.084) - (0.104)x}{30 + x}$
DPE	$\frac{(0.104)(x - 24.25)}{30 + x}$	—

Con el pH proporcionado por las funciones:

$$\text{APE} \quad \text{pH} = 14 + \log \frac{(0.084)(30) - (0.104)x}{30 + x}$$

$$\text{DPE} \quad \text{pH} = -\log \frac{(0.104)(x-24.25)}{30 + x}$$

siendo x el volumen agregado de HCl (en ml), y teniendo el punto de equivalencia en 24.25 ml de HCl.

La comparación de los valores promedio de las curvas experimentales con la curva teórica, que origina el criterio de error para las curvas de prueba es:

ml HCl	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0
pH teórico	12.95	12.85	12.8	12.7	12.65	12.55	12.5
pH exp.	13.1	13.0	12.95	12.9	12.8	12.75	12.65
ΔpH	0.15	0.15	0.15	0.2	0.15	0.2	0.15

ml HCl	14.0	16.0	18.0	20.0	22.0	24.0	24.5
pH teórico	12.4	12.25	12.15	11.95	11.65	10.7	3.3
pH exp	12.55	12.4	12.3	12.1	11.7	9.5	6.1
ΔpH	0.15	0.15	0.15	0.15	0.05	-1.2	2.8

ml HCl	25.0	25.5	26.0	27.0	28.0	29.0	30.0
pH teórico	2.85	2.65	2.5	2.3	2.15	2.1	2.0
pH exp.	3.85	3.45	3.25	3.05	2.9	2.85	2.75
ΔpH	1.0	0.8	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75

Como el error era algo fijo a través del tiempo que transcurrió entre prueba y prueba, se optó por considerar a los valores de pH experimentales, como valores desviados del valor real en esa cantidad constante (0.15 en la zona básica y 0.75 en la zona ácida), considerando a la diferencia como un error de calibración. El ajuste de los resultados con una curva experimental elaborada por otros medios (3) verifica implícitamente la validez de esta consideración (tabla 6 en el subtema "modelos y aproximación teórica").

Desarrollo y Resultados.

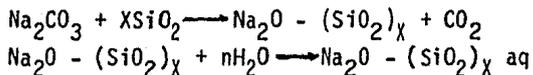
Proposiciones Iniciales.-

Las primeras proposiciones que determinaron el camino seguido en la fase experimental y posteriormente en el análisis de los resultados de esa fase, parten de una experimentación anterior a la que aquí se presentó*, y representan la base de todo lo ulterior propuesto. Referiré rápidamente tales proposiciones y sus orígenes.

Existía cierta información indicativa de la presencia de ácido silícico monomérico en solución acuosa (1, 3, 15, 20) por lo que se supuso que la muestra industrial de alta concentración de sólidos totales, debía desdoblarse, depolimerizarse a medida que se fuera diluyendo con agua. Es decir que se propuso la existencia de equilibrios de polimerización y depolimerización al variar la concentración total de sólidos. Por otra parte, se conocía que la relación o razón molar de $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$, en un silicato de sodio líquido, se podía modificar, "ajustar", agregando NaOH a la solución, obteniéndose un producto de iguales características que aquél resultante de la fusión** en un horno con dilución posterior en agua. De aquí se supuso que el silicato de sodio no existía como tal en solución acuosa, sino como una mezcla homogénea de sosa y ácido silícico; un equilibrio químico ácido — base. Adicionalmente se observó que las medidas de pH, determinadas a una dilución de la muestra industrial, eran las mismas recién preparada la dilución y varias semanas después, si ésta se había guardado en un envase plástico. Esto hacía pen-

*Esta experimentación determinó los intervalos de pH y $\log\{\text{SiO}_2\}$ así como la forma de preparar las muestras, los cuidados sobre la calibración del sistema y la vigilancia del electrodo de vidrio.

**La producción industrial de silicato de sodio es en base a una fusión en un horno a unos 1400°C , precedida de una dilución a unos 150°C , obediendo las siguientes reacciones:



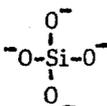
Como se puede observar, la relación $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ se da en el horno.

sar que los cambios ocurridos al diluir la muestra original, eran muy rápidos, aún más, instantáneos.

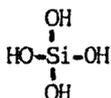
En conjunto, estas tres proposiciones generaron la idea primordial del trabajo: el silicato de sodio en solución acuosa está conformado, en realidad, como ácido silícico en diferentes grados de polimerización y de neutralización, acompañado de iones sodio solvatados por el medio, pero de ninguna manera unidos a la molécula.

Así, se podía explicar que al agregar sosa se pudiera variar la relación $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$, pues no consiste más que en una neutralización* del ácido, cambiando la especie predominante en el medio, con el consecuente cambio de propiedades (viscosidad, densidad, pH). De igual forma, una variación en la concentración de silicio obligaría a cambios en los polímeros presentes, reflejándose nuevamente en las propiedades del silicato de sodio líquido.

El tipo de ácido silícico que se pensó, paralelamente a esta idea primaria, es una molécula basada en la tetravalencia del átomo de silicio y el acomodo natural de estos átomos en la sílice; un átomo de silicio rodeado de átomos de oxígeno:



donde los átomos de oxígeno se protonan para dar origen al ácido silícico más simple, el monómero del sistema de ácidos silícicos.



y donde los polímeros se forman a través de uniones como las encontradas en la sílice, es decir, ejes Si - O - Si.

*El término neutralizar, debe entenderse aquí como la deprotonación, y no como la aproximación a un pH neutro.

Así, el silicato de sodio sólido, que se dice contiene Na_2O y SiO_2 , debe ser una sílice "intervenida" por átomos de sodio, que rompen los enlaces $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ para formar enlaces $\text{Si} - \text{O} - \text{Na}$, dándole al sólido su carácter amorfo al romper la red cristalina antes existente, y provocando la formación de los ácidos silícicos parcialmente neutralizados, ya en la solución acuosa.

Aunque el sodio es el responsable directo de la deprotonación, ya en el medio acuoso es poco importante su presencia, en cuanto a cómo afecta al sistema*, digamos que es sólo un índice de la deprotonación.

Estas ideas convergieron en la selección de las variables para el estudio del sistema, que fueron la concentración de Si ó SiO_2 (que es la misma) que relaciona los equilibrios de polimerización, y el pH, que habla directamente de la parcial neutralización de los poliácidos silícicos.

Aunadamente, surge un hecho significativo en referencia al silicato de sodio empleado en la experimentación: cualquiera que hubiera sido la relación $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ del material usado en las pruebas, los resultados para el plano pH vs. $\log[\text{SiO}_2]$ hubieran sido exactamente los mismos; la interpretación del fenómeno hubiera proporcionado el mismo juego de especies propuestas.

Desarrollo.-

El desarrollo se planteó para hacer un estudio por zonas en base a la concentración de SiO_2 , para analizar los equilibrios ácido - base para un grado de polimerización constante e ir cambiando de zona y de polímero propuesto. Esto no resultó tan sencillo.

El desarrollo inició para un medio muy diluido (curva A) suponiendo la existencia de monómeros, lo que se cumplió en

*Aparentemente en otros sistemas en los que el catión es de mayor tamaño y con capacidad de formar complejos (cationes policargados), la importancia de éstos en el predominio de las especies es notoria, debido principalmente a que la disociación ácido silícico - catión no es total, como sucede en el silicato de sodio (1).

forma absoluta.

Una vez establecido un modelo en base a monómeros para las curvas de concentración más baja (A y B), se procedió a hacer con el mismo modelo las curvas teóricas correspondientes a concentraciones mayores, observándose un fenómeno muy particular. Para la curva C, la forma era aquella correspondiente a la presencia de los monómeros, pero su distanciamiento teórico — experimental era muy grande, indicando un fuerte predominio de monómeros pero con presencia de una especie más básica, que producía un aumento en el pH experimental. Para la curva D se esperaba algo similar a lo ocurrido en C, sin embargo, D mostró adicionalmente, una variación en la forma, que daba indicios de la mayor presencia de la especie que comenzaba a aparecer en C.

Como se tenía información concerniente a la formación supuesta de dímeros en el silicato de calcio (1), además de algunas proposiciones para el de sodio (11, 31), se pensó que debía existir una formación de dímeros en este caso también, unido a que ya se había pensado en polimerizaciones sucesivas a medida que aumentara la concentración de SiO_2 en el medio.

La proposición de un modelo de dímeros, fue capaz de ajustar a la curva C y, aunque no por completo satisfactorio, a la D además de poder explicar a la curva B. En cuanto a E, este modelo no fue el adecuado para ajustarla.

Observando la gráfica 1, se supuso que A, B y C debían pertenecer prácticamente al mismo grupo de interacciones o equilibrios; que D debía ser un punto de transición y, finalmente, que E, F, G y H debían ser copartícipes de otro nuevo grupo. Efectivamente, con modelos de dímeros (que incluían a los monómeros) se probaron muchas interacciones y tipos de especie tratando de formar una explicación que se pudiera extender más allá de E, pero todo indicaba que había algo más. Entonces se propuso la presencia de tetrámeros*.

*Autores como Lagerström (31) e Ingri (32) presentan algunas proposiciones de tetrámeros.

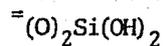
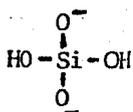
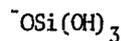
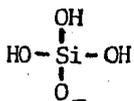
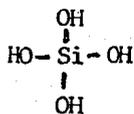
Con todos estos resultados (monómeros comprobados, dímeros probables, tetrámeros en ciernes) se elaboró un tercer tipo de modelo y, a través de muchos otros intentos, se concluyó que la zona de A, B y C era muy rica en monómeros, que aquella delimitada por D y E era una zona de transición donde las especies dímero alcanzaban su presencia máxima, y que la zona posterior a E, estaba dominada por tetrámeros, con posible aparición de polímeros superiores en la zona inmediata a H.

El estudio propone, entonces, la existencia de tan sólo tres tipos básicos de ácido silícico: monómeros, dímeros y tetrámeros, sumando siete especies en total. Además, indica que no hay zonas de existencia única, es decir, que no es posible preparar una solución compuesta exclusivamente de dímeros o de tetrámeros, aunque, en concentraciones muy bajas de SiO_2 , es posible una de monómeros. Por otro lado, tratándose de los dímeros, muestra que su presencia, aunque muy apreciable, nunca es predominante, es una especie que apenas formada inicia una autopolimerización, mas no lo suficientemente extendida para desaparecer del medio.

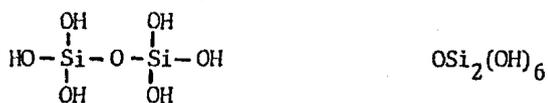
Resultados.

Las especies propuestas son concretamente:

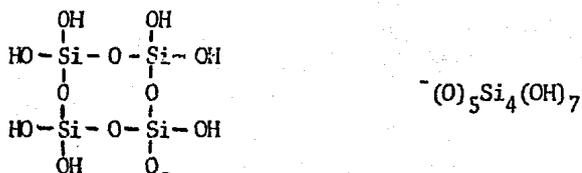
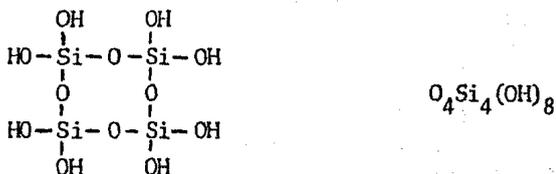
monómeros:



dímeros:



tetrameros:



y estas especies están relacionadas cuantitativamente a través de las constantes* que se detallan a continuación.

equilibrios
ácido-base:

$$(a) \quad K_{a_1} = \frac{|\text{OSi}(\text{OH})_3| |\text{H}^+|}{|\text{Si}(\text{OH})_4|} = 10^{-9.77}$$

$$(b) \quad K_{a_2} = \frac{|[\text{O}]_2\text{Si}(\text{OH})_2| |\text{H}^+|}{|[\text{OSi}(\text{OH})_3]|} = 10^{-11.8}$$

$$(c) \quad K_{a_3} = \frac{|[\text{O}]_2\text{Si}_2(\text{OH})_5| |\text{H}^+|}{|\text{OSi}_2(\text{OH})_6|} = 10^{-9.9}$$

*Todas estas constantes son constantes de Brønsted o mixtas (9, 10).

$$(d) \quad K_{a_4} = \frac{[{}^-(O)_5Si_4(OH)_7][H^+]}{[O_4Si_4(OH)_8]} = 10^{-9.7}$$

equilibrios de
polimerización:

$$(e) \quad K_{p_1} = \frac{[OSi_2(OH)_6]}{[Si(OH)_4]^2} = 10^{2.3}$$

$$(f) \quad K_{p_2} = \frac{[O_4Si_4(OH)_8]}{[OSi_2(OH)_6]^2} = 10^{2.55}$$

Posteriormente se hará una presentación más accesible de estos resultados, pero estas relaciones resumen la conclusión cuantitativa más importante del estudio. Por el momento, aun considerando que esto se va a ampliar, era necesaria su presentación a fin de facilitar la comprensión de los modelos de cálculo propuestos para la interacción entre las especies, que es el tema que se trata a continuación.

Modelos,

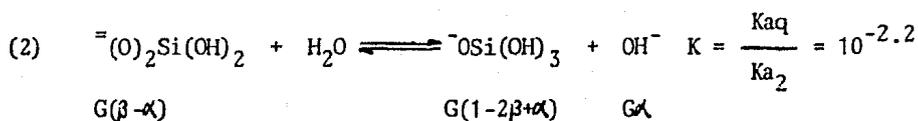
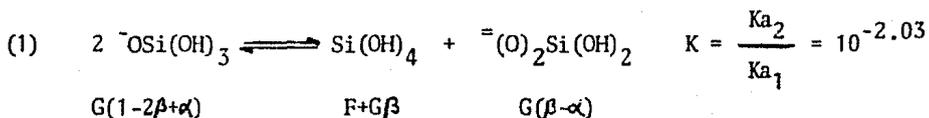
Los tres modelos empleados para llegar a los resultados recién presentados, están preparados para seguir punto a punto la curva de valoración de las muestras de silicato de sodio, calculando en cada adición del ácido valorante, las concentraciones de cada una de las especies que la conforman. Asimismo, los modelos siguen, para el cálculo, un método iterativo, donde el proceso medular de iteración no lo hace el programa; éste tan sólo simplifica el cálculo y deja las consideraciones para fijar el valor de las variables a iterar al criterio de quien calcula.

Veamos pues estos tres modelos, presentando en primera instancia los equilibrios involucrados; segundamente las ecuaciones que dan origen al programa y, por último, la secuen-

cia de cálculo y el listado del programa.

Monómeros.-

Es, definitivamente, el más sencillo de los tres modelos, y abarca exclusivamente a las especies monoméricas, reunidas en dos equilibrios primordiales: una dismutación y una hidrólisis, que se presentan conjuntamente con la proposición de las variables del modelo, a manera de tabla de variación de concentraciones molares, como si referida a la zona APE*, considerando el punto de equivalencia como la protonación completa del silicato.



donde: α es la fracción que se hidroliza de $\text{ } ^=\text{(O)}_2\text{Si(OH)}_2$
 2β es la fracción que se dismuta de $\text{ } ^-\text{OSi(OH)}_3$

y,

$$G = \frac{(\text{conc. silicato})(2V) - (\text{conc. ácido})X}{V + X}$$

$$F = \frac{(\text{conc. silicato})(1.1V) + (\text{conc. ácido})X}{V + X}$$

donde, a su vez: X son los ml agregados de HCl

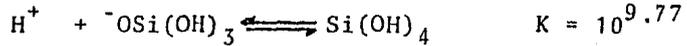
V el volumen inicial de muestra valorada (ml)

2 y 1.1 son constantes que surgen de la relación 3.1 de $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ que separan a las especies en: completamente protonadas y parcialmente protonadas.

conc. silicato como molaridad de Na_2O

*Ver modelo de perturbaciones aditivas, descrito en la introducción.

Aquí, la valoración, contemplada en la variación de G y F, se realiza sobre ${}^{-}\text{OSi}(\text{OH})_3$ para formar $\text{Si}(\text{OH})_4$, de acuerdo al sistema:



Y las ecuaciones en que se basa el programa son:

del eq. (1) (g)
$$\frac{(F + G\beta) G (\beta - \alpha)}{G^2 (1 - 2\beta + \alpha)^2} = 10^{-2.03}$$

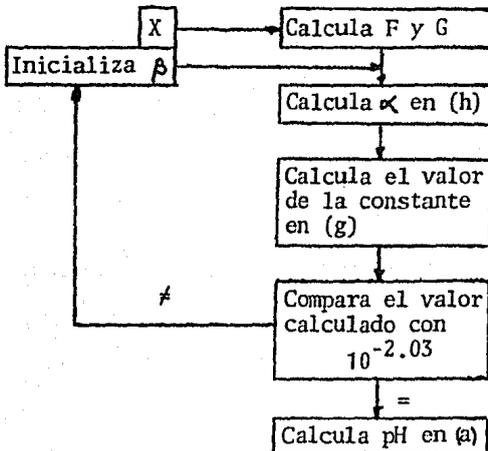
de los eq. (1) y (2) (h)
$$\frac{(1 - 2\beta) 10^{-4.23}}{F + G\beta - 10^{-4.23}} = \alpha$$

de la ec. (a)

$$\log \frac{G (1 - 2\beta + \alpha)}{F + G\beta} + 9.77 = \text{pH}$$

Siendo el programa el siguiente:

Secuencia de cálculo:



donde la columna de la izquierda corresponde a datos que el usuario debe proporcionar a la calculadora, aunque eso no significa que todas las columnas de la derecha sean resueltas por la calculadora, de hecho la comparación del valor calculado la realiza también el usuario, como ya se había

comentado con anterioridad.

La secuencia en el teclado de la calculadora es:

(X), A, B, (β), C, D, E.

listado:

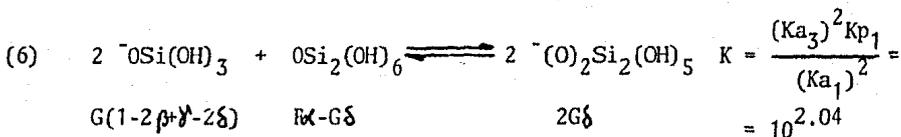
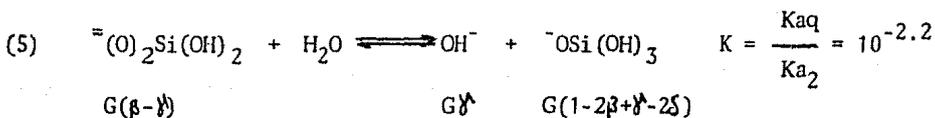
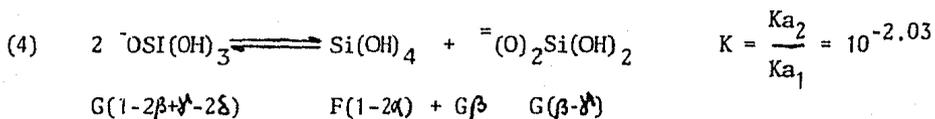
memorias	etiquetas			
00 conc. silicato	(G)	x	-	-
01 conc. ácido	2nd lbl A	1.1	2	2
02 vol inicial (ml)	sto 03	+	x	x
03 X	x	rcl 01	rcl 08	rcl 08
04 X + V	rcl 01	x)	+
05 G	-	rcl 03	=	rcl 09
06 F	rcl 00	=	sto 09)
07 $10^{-4.23}$	x	\div	R/S	sto 11
08 β	2	rcl 04		x^2
09 α	x	=	(-2.03)	=
10 G + F	rcl 02	sto 06	2nd lbl D	2nd log
11 1 - 2 +	=	R/S	rcl 08	R/S
	+/-		x	
	\div	(α)	rcl 05	(pH)
	(2nd lbl C	+	2nd lbl E
	rcl 03	sto 08	rcl 06	rcl 11
	+	x	=	x
	rcl 02	rcl 05	sto 10	rcl 05
)	+	x	\div
	sto 04	rcl 06	(rcl 10
	=	-	rcl 08	=
	sto 05	rcl 07	-	2nd log
	R/S	=	rcl 09	+
		1/x)	9.77
	(F)	x	\div	=
	2nd lbl B	rcl 07	rcl 05	R/S
	rcl 00	x	\div	
	x	((
	rcl 02	1	1	

siendo los encabezados de cada etiqueta (carácter en el paréntesis) la variable que calcula tal etiqueta.

Esta es toda la serie de partes que componen el modelo de los monómeros, y de igual forma se hará la presentación de los dos modelos restantes, tal vez ahorrando algunos comentarios para las situaciones idénticas a este caso.

Dimeros.-

Este modelo reúne los dimeros propuestos además de los monómeros, compuesto de cuatro equilibrios: la dismutación e hidrólisis del modelo anterior, una dimerización y la "dismutación" de un dímero.



donde: 2α es la fracción que se dimeriza de Si(OH)_4

2β es la fracción que dismuta de OSi(OH)_3

γ es la fracción que se hidroliza de $\text{Si(O)}_2\text{Si(OH)}_2$

2δ es la fracción que se forma de $\text{Si(O)}_2\text{Si}_2(\text{OH})_5$

y, G y F representan lo mismo que en el modelo de los monómeros.

De nueva cuenta, la valoración está propuesta como en el caso de los monómeros.

Las ecuaciones en las que se basa el programa son:

del eq. (5) y la definición de pH (i)
$$\frac{10^{(\text{pH} - 14)}}{G} = \gamma$$

del eq. (5) (j)
$$\frac{1}{2} - \frac{10^{-2.2} (\beta - \gamma)}{2G\gamma} - \beta + \frac{\gamma}{2} = \delta$$

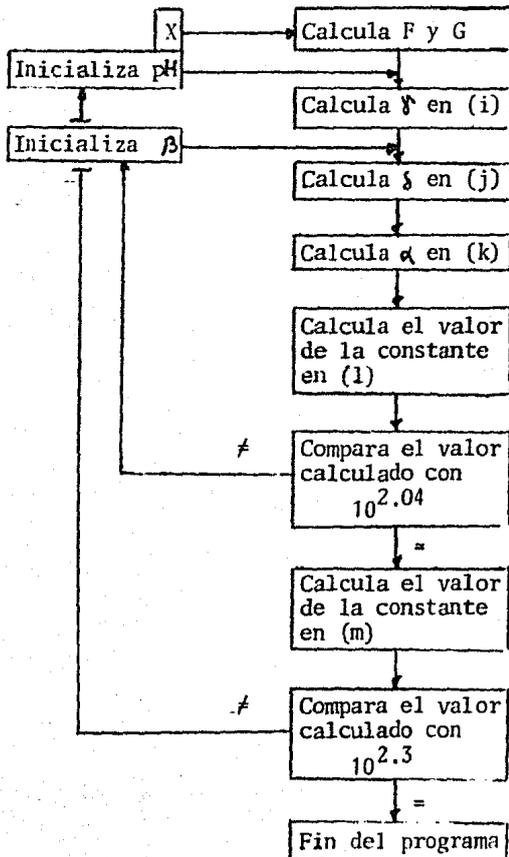
del eq. (4) (k)
$$\frac{1}{2} \cdot \frac{10^{-2.03} G^2 (1 - 2\beta + \delta - 2\delta)^2}{2GF (\beta - \delta)} + \frac{G\beta}{2F} = \alpha$$

del eq. (6) (l)
$$\frac{(2G\delta)^2}{(F\alpha - G\delta) G^2 (1 - 2\beta + \delta - 2\delta)^2} = 10^{2.04}$$

del eq. (3) (m)
$$\frac{(F\alpha - G\delta)}{(F(1 - 2\alpha) + G\beta)^2} = 10^{2.3}$$

Y el programa respectivo:

Secuencia de cálculo:



La secuencia en el teclado de la calculadora es:

(X), A, B, (pH), C, (θ), D, E, A', B'.

listado:

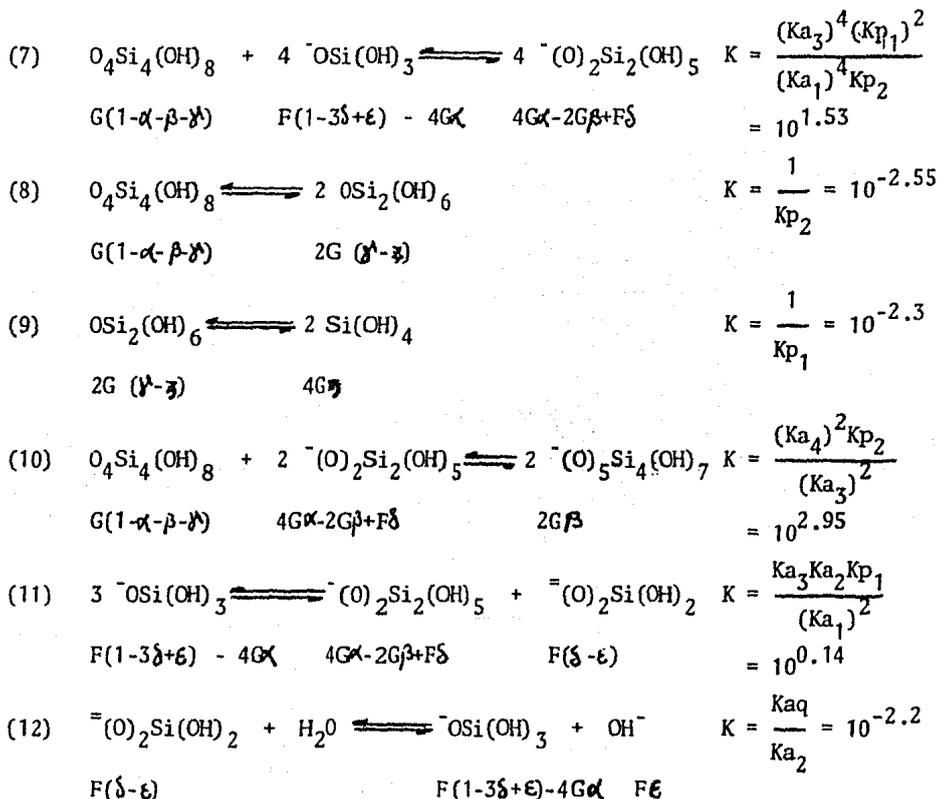
memorias	etiquetas				
00 conc. silicato	(G)	rcl 04	+	-	x
01 conc. ácido	2nd lbl A	=	rcl 08	rcl 08	rcl 11
02 vol inicial (ml)	sto 03	sto 06	=))
03 X	x	R/S	÷	=	sto 15
04 X + V	rcl 01		2	+/-	÷
05 G	-	(θ)	=	+	rcl 14
06 F	rcl 00	2nd lbl C	sto 11	1	=
07 G θ	x	-	R/S	+	2nd log
08 θ	2	14		rcl 05	R/S
09 $10^{-2.2}$	x	=	(α)	x	
10 β	rcl 02	inv 2nd	2nd lbl E	rcl 10	(2.3)
11 δ	=	log	1	÷	2nd lbl
12 $10^{-2.03}$	+/-	sto 07	-	rcl 06	2nd B
13 α	÷	÷	2	=	1
14 $G^2 (1-2\theta + \theta^2 - 2\delta)^2$	(rcl 05	x	÷	-
15 (F-G δ)	rcl 03	=	rcl 10	2	2
	+	sto 08	-	=	x
	rcl 02	R/S	2	sto 13	rcl 13
)		x	R/S	=
	sto 04	(δ)	rcl 11		x
	=	2nd lbl D	+	(2.04)	rcl 06
	sto 05	sto 10	rcl 08	2nd lbl	+
	R/S	-	=	2nd A	rcl 05
		rcl 08	x	2	x
	(F)	=	rcl 05	x	rcl 10
	2nd lbl B	x	= ²	rcl 05	= ²
	rcl 00	rcl 09	x ²	x	x
	x	÷	sto 14	rcl 11	1/x
	rcl 02	rcl 07	x	= ²	x
	x	=	rcl 12	x ²	rcl 15
	1.1	+/-	+	+	=
	+	+	rcl 05	(2nd log
	rcl 01	1	÷	rcl 06	R/S
	x	-	rcl 06	x	
	rcl 03	2	÷	rcl 13	
	=	x	(-	
	÷	rcl 10	rcl 10	rcl 05	

con las mismas consideraciones que en el caso del modelo monómeros.

Hasta aquí el modelo dímeros.

Tetrámeros.-

Este modelo involucra los monómeros y dímeros del modelo anterior y añade los tetrámeros, de forma tal que es el más amplio de los tres y, por lo mismo, comprende un rango de concentraciones de SiO_2 mucho mayor que los anteriores. Este modelo está formado por seis equilibrios, que son: tres dismutaciones, una dimerización, una tetramerización y una hidrólisis. Su presentación, como en los casos anteriores es la siguiente:



donde: 4α es la fracción que se forma de $\text{ } ^-(\text{O})_2\text{Si}_2(\text{OH})_5$ a partir de $\text{O}_4\text{Si}_4(\text{OH})_8$

2β es la fracción que se forma de $\text{ } ^-(\text{O})_5\text{Si}_4(\text{OH})_7$

2γ es la fracción que se forma de $\text{OSi}_2(\text{OH})_6$

3δ es la fracción que dismuta de $\text{ } ^-\text{OSi}(\text{OH})_3$

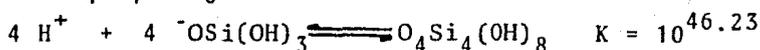
ϵ es la fracción que se hidroliza de Si(OH)_2
 4ϵ es la fracción de formación de Si(OH)_4
 y,

$$F = \frac{(\text{conc. silicato})(2V) - (\text{conc. ácido})X}{V + X}$$

$$G = \frac{(\text{conc. silicato})(1.1 V) + (\text{conc. ácido})X}{4 (V + X)}$$

donde, a su vez: X son los ml agregados de HCl
 V el volumen inicial de muestra valorada (ml)
 2 y 1.1 son constantes que surgen de la
 relación 3.1 de $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ para separar a
 las especies en: completamente protonadas
 y parcialmente protonadas.
 4 es una constante que depende directamente
 del tipo de valoración propuesta para este
 modelo
 conc. silicato como molaridad de Na_2O

Para este caso de los tetrámeros, la valoración propuesta no
 es igual que en los dos anteriores, suponiéndola desde
 Si(OH)_3 hasta $\text{O}_4\text{Si}_4(\text{OH})_8$ de acuerdo al sistema:



aunque no era la única proposición posible, pero la más cómo
 da para minimizar el valor de las variables del modelo. Es
 por ello que F y G son diferentes en este modelo.

Las ecuaciones sobre las que se basa el programa de cálculo
 son:

del eq. (12) y la
 definición de pH

$$(n) \quad \frac{10^{(\text{pH} - 14)}}{F} = \epsilon$$

con los eqs.
 (7) a (12)

$$(o) \quad \frac{10^{11.45} F \epsilon (4G)^4}{2G} = \beta$$

del eq. (9) (p)
$$\frac{(4G\gamma)^2}{2G 10^{-2.3}} + \gamma = \lambda$$

del eq. (8) (q)
$$1 - \beta - \lambda - \frac{4 G^2 (\lambda - \gamma)^2}{G 10^{-2.55}} = \alpha$$

del eq. (12) (r)
$$\frac{(F(1 + \epsilon) - 4G\alpha + 10^{-2.2})\epsilon}{10^{-2.2} + 3F\epsilon} = \delta$$

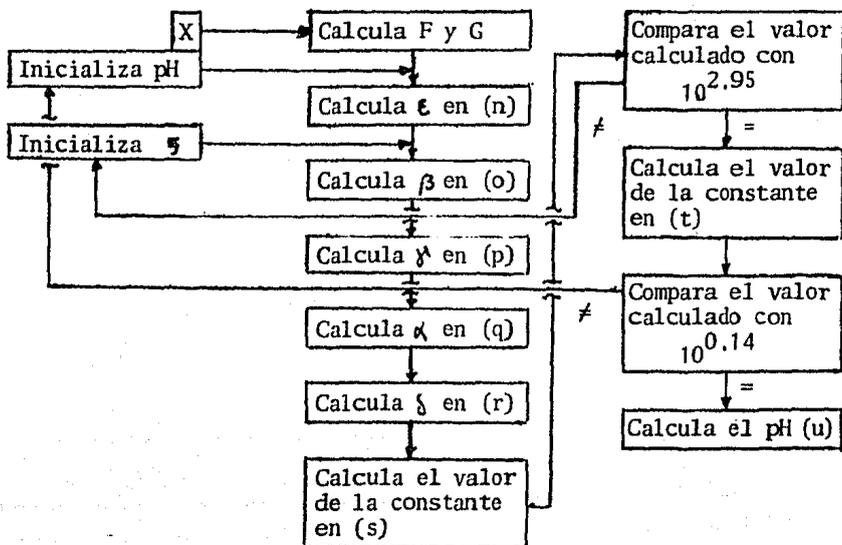
del eq. (10) (s)
$$\frac{(2G\beta)^2}{G(1 - \alpha - \beta - \lambda)(2G(2\alpha - \beta) + F\delta)^2} = 10^{2.95}$$

del eq. (11) (t)
$$\frac{F(\delta - \epsilon)(2G(2\alpha - \beta) + F\delta)}{(F(1 - 3\delta + \epsilon) - 4G\alpha)^3} = 10^{0.14}$$

de la ec. (d) (u)
$$\log \frac{2G\beta}{G(1 - \alpha - \beta - \lambda)} + 9.7 = \text{pH}$$

Y el programa respectivo:

Secuencia de cálculo:



La secuencia en el teclado de la calculadora es:

(X), A, B, (pH), C, ($\frac{1}{2}$), D, E, A', B', C', D', E'

listado:

memorias	etiquetas						
00 conc. silicato	(2G)	(ϵ)	rcl 07	x	(=	
01 conc. ácido	2nd lbl A	2nd lbl C	=	rcl 04	rcl 14	2nd log	
02 X	sto 02	-	sto 13	x	x	R/S	
03 X + V	x	14	R/S	rcl 17	rcl 10		
04 G	rcl 01	=		+) ²	(pH)	
05 F	+	inv 2nd	(α)	rcl 18	x ²	2nd lbl	
06 ϵ	rcl 00	log	2nd lbl	=	=	2nd E	
07 $\frac{1}{2}$	x	sto 11	2nd A	x	2nd log	rcl 14	
08 (4G) ²	33	÷	rcl 13	rcl 06	R/S	x	
09 10 ^{11.45}	=	rcl 05	-	÷		rcl 10	
10 β	÷	=	rcl 07	((0.14)	÷	
11 Fe ^{-2.3}	4	sto 06	=	3	2nd lbl	rcl 16	
12 10 ^{-2.3}	=	R/S	x	x	2nd D	=	
13 δ	+		rcl 14	rcl 11	1	2nd log	
14 2G	((β)	=	+	-	+	
15 10 ⁻²	30	2nd lbl D	x ²	rcl 18	3	10.2	
16 G(1- α - β - δ)	+	sto 07	÷)	x	=	
17 α	rcl 02	x	rcl 15	=	rcl 19	R/S	
18 10 ^{-2.2})	rcl 04	=	sto 19	+		
19 δ	sto 03	x	sto 16	R/S	rcl 06		
20 2G(2 α - β)+F δ	=	4	÷	=	=		
	sto 04	=	rcl 04	(2.95)	x		
	x	x ²	+/-	2nd lbl	rcl 05		
	2	sto 08	-	2nd C	-		
	=	x ²	rcl 13	2	4		
	sto 14	x	-	x	x		
	R/S	rcl 11	rcl 10	rcl 17	rcl 04		
		x	+	-	x		
	(F)	rcl 09	1	rcl 10	rcl 17		
	2nd lbl B	÷	=	=	=		
	60	rcl 14	sto 17	x	y ^x		
	x	=	R/S	rcl 14	3		
	rcl 00	sto 10	+	=	=		
	-	R/S	(δ)	rcl 19	1/x		
	rcl 02		2nd lbl	x	x		
	x	(γ)	2nd B	rcl 05	rcl 05		
	rcl 01	2nd lbl E	1	=	x		
	=	rcl 08	+	sto 20	(
	÷	÷	rcl 06	x ²	rcl 19		
	rcl 03	rcl 14	=	x	-		
	=	÷	x	rcl 16	rcl 06		
	sto 05	rcl 12	rcl 05	=)		
	R/S	+	-	1/x	x		
			4	x	rcl 20		

Aproximación Teórica.

Con estos tres modelos escuetamente presentados, además de muchos otros que no ajustaron suficientemente bien los datos experimentales, se hizo la aproximación teórica, obteniendo, como ya se hizo notar anteriormente, una serie de curvas de valoración teóricas que se confrontaron con la realidad experimental. El resultado de esto presumiblemente explica el comportamiento del silicato de sodio en solución acuosa para el intervalo de concentraciones estudiadas.

Todos los datos que componen la curva teórica para cada una de las situaciones experimentales, se reúnen en las tablas 3 (ajuste monómeros), 4 (ajuste dímeros) y 5 (ajuste tetrámeros), donde además se hace la comparación de los valores de pH con el resultado experimental, que es la medida de precisión del ajuste*; la medida de la realidad de las constantes propuestas.

Adicionalmente, se muestra en la tabla 6 el ajuste que se hizo a una curva experimental de una serie que se presenta en el manual de silicato de sodio de Diamond Shamrock (3), donde las mediciones se realizaron con un electrodo de hidrógeno y los resultados se informan como valores absolutos de pH. Esto último, significa que para esta curva, el ajuste teórico-experimental no debe tener una diferencia en el pH por no existir un error en el sistema de medición y estar las constantes propuestas como absolutas.

En general, se puede observar en el conjunto de datos, que el ajuste no es perfecto; que las curvas teórica y experimental no son paralelas. En efecto, existe un pequeño ángulo entre ellas, un ligero declive que incluye cierta incertidumbre en la validez de las especies consideradas así como las constantes calculadas. Sin embargo, como se explicará un poco más adelante y en forma más amplia, el modelo represen-

* pH teórico-experimental debe ser constante durante la valoración, tendiente a un valor de 0.15. El fundamento se explica brevemente al describir el método de ajuste en esta misma disertación teórica.

Valoración de 30 ml de $\text{Na}_2\text{O} - 3.1 \text{ SiO}_2$ 0.000487 M en Na_2O con HCl 0.00522 M (prueba A)

ml HCl	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.25	4.5	4.75	5.0	5.25
α	0.0836	0.0772	0.0717	0.0669	0.0627	0.0591	0.0559	0.0531	0.0506	0.0494	0.0483	0.0473	0.0463	0.0454
β	0.0951	0.0869	0.0797	0.0735	0.0682	0.0635	0.0594	0.0557	0.0525	0.0510	0.0496	0.0482	0.0470	0.0458
pH teórico	9.9	9.85	9.75	9.65	9.55	9.45	9.35	9.25	9.1	9.0	8.9	8.8	8.6	8.35
pH exp.	10.15	10.05	9.95	9.85	9.75	9.65	9.55	9.45	9.3	9.2	9.05	8.85	8.5	7.65
Δ pH	0.25	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.15	0.05	-0.1	-0.7

Tabla 3.A

Valoración de 30 ml de $\text{Na}_2\text{O} - 3.1 \text{ SiO}_2$ 0.000978 M en Na_2O con HCl 0.00522 M (prueba B)

ml HCl	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	8.5	9.0	9.5	10.0	10.5
α	0.0459	0.0424	0.0395	0.0370	0.0349	0.0331	0.0315	0.0302	0.0290	0.0284	0.0279	0.0275	0.0270	0.0266
β	0.0591	0.0532	0.0483	0.0442	0.0407	0.0378	0.0352	0.0329	0.0310	0.0301	0.0292	0.0284	0.0277	0.0270
pH teórico	9.95	9.85	9.75	9.7	9.6	9.5	9.4	9.25	9.1	9.0	8.9	8.8	8.65	8.4
pH exp	10.2	10.1	10.0	9.9	9.8	9.7	9.6	9.5	9.3	9.2	9.05	8.9	8.55	7.7
Δ pH	0.25	0.25	0.25	0.2	0.2	0.2	0.2	0.25	0.2	0.2	0.15	0.1	-0.1	-0.7

Tabla 3.B

Tabla 3.-

Confrontación de los resultados teóricos usando el modelo "monómeros" con los experimentales, para las pruebas A y B.

*Se incluyen los valores de las variables que conforman el modelo.

Valoración de 30 ml de $\text{Na}_2\text{O} - 3.1 \text{ SiO}_2$ 0.000487 M en Na_2O con HCl 0.00522 M (prueba A)

ml HCl	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.25	4.5	4.75	5.0	5.25
α	0.1433	0.1388	0.1352	0.1336	0.1325	0.1321	0.1318	0.1326	0.1332	0.1330	0.1333	0.1343	0.1348	0.1353
β	0.1107	0.1016	0.0936	0.0867	0.0805	0.0751	0.0703	0.0662	0.0625	0.0607	0.0590	0.0576	0.0561	0.0547
γ	0.0983	0.0913	0.0849	0.0795	0.0747	0.0705	0.0667	0.0635	0.0605	0.0591	0.0578	0.0566	0.0555	0.0554
δ	0.0296	0.0325	0.0352	0.0378	0.0405	0.0431	0.0455	0.0479	0.0503	0.0513	0.0526	0.0536	0.0549	0.0558
Comp. 2.04	2.038	2.04	2.04	2.039	2.042	2.041	2.041	2.038	2.04	2.039	2.041	2.039	2.041	2.039
Comp. 2.03	2.3	2.302	2.299	2.301	2.3	2.3	2.298	2.301	2.302	2.299	2.299	2.302	2.302	2.302
pH teórico	10.0	9.9	9.8	9.75	9.65	9.55	9.45	9.3	9.15	9.1	9.0	8.85	8.7	8.45
pH exp.	10.15	10.05	9.95	9.85	9.75	9.65	9.55	9.45	9.3	9.2	9.05	8.85	8.5	7.65
ΔpH	0.15	0.15	0.15	0.1	0.1	0.1	0.1	0.15	0.15	0.1	0.05	0.0	-0.2	-0.8

Tabla 4.-

Confrontación de los resultados teóricos usando el modelo "dímeros" con los experimentales para la prueba A.

*Se incluyen los valores de las variables que conforman el modelo, así como las constantes de iteración.

Valoración de 30 ml de $\text{Na}_2\text{O} - 3.1 \text{ SiO}_2$ 0.000978 M en Na_2O con HCl 0.00522 M (prueba B)

ml HCl	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	8.5	9.0	9.5	10.0	10.5
α	0.0348	0.0507	0.0572	0.0580	0.0551	0.0499	0.0433	0.0358	0.0276	0.0235	0.0192	0.0149	0.0107	0.0064
β	0.0218	0.0216	0.0210	0.0201	0.0188	0.0172	0.0152	0.0129	0.0102	0.0088	0.0073	0.0058	0.0042	0.0025
γ	0.9256	0.9062	0.8959	0.8914	0.8905	0.8920	0.8948	0.8988	0.9035	0.9059	0.9085	0.9111	0.9138	0.9165
δ	0.0783	0.0708	0.0644	0.0591	0.0544	0.0504	0.0472	0.0441	0.0414	0.0402	0.0391	0.0380	0.0371	0.0360
ϵ	0.0626	0.0580	0.0539	0.0507	0.0476	0.0451	0.0431	0.0410	0.0392	0.0384	0.0377	0.0370	0.0363	0.0356
ζ	0.7095	0.6818	0.6623	0.6480	0.6372	0.6288	0.6221	0.6166	0.6122	0.6102	0.6084	0.6067	0.6051	0.6037
Comp. 2.95	2.951	2.952	2.95	2.952	2.95	2.95	2.952	2.95	2.951	2.949	2.949	2.951	2.951	2.95
Comp. 0.14	0.142	0.141	0.138	0.14	0.138	0.138	0.141	0.141	0.139	0.141	0.14	0.14	0.142	0.14
pH teórico	10.1	10.0	9.9	9.8	9.7	9.6	9.5	9.4	9.25	9.15	9.05	8.95	8.75	8.55
pH exp.	10.2	10.1	10.0	9.9	9.8	9.7	9.6	9.5	9.3	9.2	9.05	8.9	8.55	7.7
ΔpH	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.05	0.0	-0.05	-0.2	-0.85

Valoración de 30 ml de $\text{Na}_2\text{O} - 3.1 \text{ SiO}_2$ 0.0024 M en Na_2O con HCl 0.0261 M (prueba C)

ml HCl	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.25	4.5	4.75	5.0	5.25
α	0.1852	0.1813	0.1717	0.1569	0.1401	0.1211	0.1016	0.0817	0.0611	0.0510	0.0409	0.0307	0.0207	0.0106
β	0.0829	0.0843	0.0840	0.0819	0.0778	0.0718	0.0639	0.0542	0.0429	0.0366	0.0301	0.0231	0.0159	0.0083
γ	0.6849	0.6753	0.6716	0.6725	0.6759	0.6814	0.6877	0.6946	0.7022	0.7060	0.7098	0.7136	0.7174	0.7212
δ	0.0582	0.0505	0.0440	0.0386	0.0340	0.0301	0.0268	0.0239	0.0214	0.0203	0.0193	0.0183	0.0174	0.0166
ϵ	0.0369	0.0334	0.0304	0.0278	0.0256	0.0236	0.0219	0.0204	0.0190	0.0184	0.0179	0.0173	0.0168	0.0162
ζ	0.4610	0.4408	0.4258	0.4147	0.4059	0.3990	0.3932	0.3883	0.3842	0.3823	0.3805	0.3788	0.3772	0.3757
Comp. 2.95	2.949	2.952	2.949	2.951	2.948	2.952	2.951	2.948	2.952	2.951	2.95	2.95	2.949	2.949
Comp. 0.14	0.142	0.14	0.142	0.141	0.142	0.139	0.139	0.141	0.138	0.138	0.14	0.138	0.141	0.138
pH teórico	10.25	10.15	10.05	9.95	9.85	9.75	9.65	9.5	9.35	9.25	9.15	9.0	8.8	8.5
pH exp.	10.35	10.25	10.15	10.05	9.95	9.9	9.75	9.6	9.45	9.3	9.2	9.0	8.75	7.9
ΔpH	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.15	0.1	0.1	0.1	0.05	0.05	0.0	-0.05	-0.6

Tabla 5.-

Confrontación de los resultados teóricos usando el modelo "tetrameros" con los experimentales, para las pruebas B y C.

*Se incluyen los valores de las variables que conforman el modelo; también las constantes de iteración.

Valoración de 30 ml de Na₂O - 3.1 SiO₂ 0.0048 M en Na₂O con HCl 0.0522 M (prueba D)

ml HCl	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.25	4.5	4.75	5.0	5.25
α	0.2830	0.2695	0.2504	0.2272	0.2017	0.1746	0.1463	0.1172	0.0877	0.0730	0.0584	0.0439	0.0294	0.0151
β	0.1663	0.1676	0.1663	0.1613	0.1528	0.1410	0.1251	0.1057	0.0832	0.0709	0.0580	0.0444	0.0304	0.0159
γ	0.4851	0.4806	0.4813	0.4860	0.4930	0.5014	0.5113	0.5217	0.5324	0.5376	0.5428	0.5480	0.5530	0.5579
δ	0.0549	0.0463	0.0391	0.0329	0.0278	0.0236	0.0200	0.0170	0.0146	0.0135	0.0125	0.0117	0.0108	0.0101
ϵ	0.0265	0.0238	0.0215	0.0194	0.0175	0.0159	0.0145	0.0132	0.0121	0.0116	0.0111	0.0106	0.0102	0.0098
ζ	0.2980	0.2848	0.2755	0.2690	0.2642	0.2606	0.2579	0.2558	0.2541	0.2533	0.2526	0.2519	0.2512	0.2506
Comp. 2.95	2.948	2.95	2.951	2.951	2.949	2.951	2.949	2.948	2.951	2.951	2.951	2.949	2.95	2.948
Comp. 0.14	0.142	0.14	0.141	0.139	0.14	0.142	0.142	0.142	0.14	0.141	0.141	0.142	0.139	0.141
pH teórico	10.4	10.3	10.2	10.1	10.0	9.9	9.75	9.6	9.45	9.35	9.25	9.1	8.9	8.6
pH exp.	10.55	10.45	10.35	10.2	10.1	9.95	9.85	9.7	9.55	9.4	9.3	9.1	8.8	8.1
Δ pH	0.15	0.15	0.15	0.1	0.1	0.05	0.1	0.1	0.1	0.05	0.05	0.0	-0.1	-0.5

Valoración de 30 ml de Na₂O - 3.1 SiO₂ 0.00961 M en Na₂O con HCl 0.0522 M (prueba E)

ml HCl	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	8.5	9.0	9.5	10.0	10.5
α	0.3530	0.3365	0.3132	0.2855	0.2540	0.2197	0.1840	0.1471	0.1101	0.0916	0.0703	0.0547	0.0368	0.0190
β	0.2647	0.2626	0.2575	0.2489	0.2349	0.2157	0.1902	0.1600	0.1248	0.1061	0.0859	0.0657	0.0449	0.0235
γ	0.3139	0.3153	0.3216	0.3310	0.3432	0.3571	0.3721	0.3874	0.4025	0.4098	0.4172	0.4241	0.4308	0.4373
δ	0.0599	0.0491	0.0397	0.0321	0.0257	0.0206	0.0165	0.0133	0.0108	0.0098	0.0088	0.0081	0.0074	0.0067
ϵ	0.0202	0.0182	0.0163	0.0146	0.0130	0.0116	0.0103	0.0092	0.0082	0.0079	0.0074	0.0071	0.0068	0.0064
ζ	0.1789	0.1730	0.1699	0.1684	0.1683	0.1690	0.1701	0.1713	0.1726	0.1732	0.1738	0.1744	0.1449	0.1753
Comp. 2.95	2.95	2.952	2.95	2.95	2.949	2.952	2.948	2.951	2.948	2.952	2.948	2.951	2.952	2.949
Comp. 0.14	0.142	0.142	0.14	0.142	0.141	0.139	0.139	0.138	0.142	0.142	0.138	0.138	0.142	0.14
pH teórico	10.6	10.5	10.4	10.25	10.15	10.0	9.9	9.7	9.55	9.45	9.3	9.15	8.95	8.65
pH exp.	10.85	10.75	10.6	10.5	10.35	10.2	10.1	9.95	9.75	9.65	9.5	9.25	8.9	8.2
Δ pH	0.25	0.25	0.2	0.25	0.2	0.2	0.2	0.25	0.2	0.2	0.2	0.1	-0.05	-0.45

Tabla 5.- (continuación)

Confrontación de los resultados teóricos usando el modelo "tetrameros" con los experimentales, para las pruebas D y E.

*Se incluyen los valores de las variables que conforman el modelo; también las constantes de iteración.

Valoración de 30 ml de Na₂O - 3.1 SiO₂ 0.024 M en Na₂O con HCl 0.2612 M (prueba F)

ml HCl	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.25	4.5	4.75	5.0	5.25
α	0.3943	0.3870	0.3712	0.3473	0.3172	0.2810	0.2390	0.1930	0.1444	0.1197	0.0952	0.0710	0.0472	0.0239
β	0.3887	0.3848	0.3805	0.3733	0.3601	0.3380	0.3042	0.2585	0.2021	0.1707	0.1382	0.1046	0.0706	0.0361
γ	0.1620	0.1605	0.1630	0.1689	0.1778	0.1891	0.2027	0.2171	0.2314	0.2382	0.2446	0.2507	0.2562	0.2614
δ	0.0780	0.0631	0.0494	0.0373	0.0273	0.0194	0.0135	0.0093	0.0065	0.0055	0.0046	0.0040	0.0034	0.0029
ϵ	0.0147	0.0133	0.0117	0.0102	0.0087	0.0073	0.0060	0.0042	0.0041	0.0038	0.0035	0.0032	0.0030	0.0027
ζ	0.0853	0.0811	0.0788	0.0779	0.0780	0.0788	0.0802	0.0816	0.0830	0.0835	0.0840	0.0844	0.0847	0.0849
Comp. 2.95	2.949	2.952	2.951	2.951	2.95	2.95	2.949	2.949	2.95	2.951	2.952	2.951	2.952	2.951
Comp. 0.14	0.14	0.142	0.142	0.139	0.139	0.141	0.14	0.142	0.141	0.138	0.139	0.14	0.141	0.139
pH teórico	10.85	10.75	10.65	10.55	10.4	10.25	10.1	9.9	9.7	9.55	9.4	9.25	9.05	8.75
pH exp.	11.05	10.95	10.8	10.7	10.6	10.5	10.35	10.15	9.9	9.75	9.6	9.2	8.7	7.95
Δ pH	0.2	0.2	0.15	0.15	0.2	0.25	0.25	0.25	0.2	0.2	0.1	-0.05	-0.35	-0.8

Valoración de 30 ml de Na₂O - 3.1 SiO₂ 0.0482 M en Na₂O con HCl 0.522 (prueba G)

ml HCl	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.25	4.5	4.75	5.0	5.25
α	0.3902	0.3941	0.3881	0.3725	0.3480	0.3146	0.2718	0.2110	0.1659	0.1377	0.1097	0.0821	0.0553	0.0292
β	0.4731	0.4621	0.4545	0.4473	0.4360	0.4154	0.3798	0.3250	0.2544	0.2148	0.1739	0.1318	0.0897	0.0479
γ	0.0946	0.0932	0.0944	0.0983	0.1050	0.1145	0.1268	0.1408	0.1546	0.1610	0.1670	0.1725	0.1775	0.1819
δ	0.1002	0.0816	0.0636	0.0470	0.0326	0.0211	0.0129	0.0077	0.0047	0.0037	0.0030	0.0024	0.0020	0.0017
ϵ	0.0117	0.0106	0.0095	0.0082	0.0068	0.0055	0.0043	0.0033	0.0025	0.0023	0.0020	0.0018	0.0016	0.0015
ζ	0.0473	0.0447	0.0433	0.0429	0.0433	0.0444	0.0460	0.0478	0.0493	0.0500	0.0506	0.0510	0.0513	0.0516
Comp. 2.95	2.948	2.951	2.95	2.95	2.949	2.948	2.95	2.95	2.95	2.949	2.952	2.949	2.949	2.951
Comp. 0.14	0.142	0.141	0.142	0.141	0.139	0.141	0.142	0.139	0.142	0.141	0.142	0.139	0.14	0.14
pH teórico	11.05	10.95	10.85	10.75	10.6	10.45	10.25	10.0	9.8	9.65	9.5	9.35	9.1	8.8
pH exp.	11.3	11.2	11.1	10.95	10.85	10.7	10.6	10.35	10.1	9.9	9.6	9.2	8.8	8.1
Δ pH	0.25	0.25	0.25	0.2	0.25	0.25	0.35	0.35	0.3	0.25	0.1	-0.15	-0.3	-0.7

Tabla 5.- (continuación)

Confrontación de los resultados teóricos usando el modelo "tetrameros" con los experimentales, para las pruebas F y G.

*Se incluyen los valores de las variables que conforman el modelo; también las constantes de iteración.

Valoración de 30 ml de $\text{Na}_2\text{O} - 3.1 \text{ SiO}_2$ 0.096 M en Na_2O con HCl 1.045 M (prueba H)

ml HCl	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.25	4.5	4.75	5.0	5.25
α	0.3629	0.3804	0.3856	0.3801	0.3642	0.3366	0.2950	0.2405	0.1787	0.1471	0.1161	0.0858	0.0565	0.0283
β	0.5205	0.5291	0.5151	0.5057	0.4959	0.4780	0.4426	0.3797	0.2938	0.2455	0.1962	0.1465	0.0974	0.0492
δ	0.0553	0.0538	0.0543	0.0563	0.0606	0.0678	0.0783	0.0911	0.1037	0.1094	0.1146	0.1191	0.1232	0.1268
δ	0.1274	0.1055	0.0829	0.0613	0.0412	0.0244	0.0128	0.0063	0.0033	0.0024	0.0018	0.0014	0.0011	0.0009
ϵ	0.0091	0.0084	0.0075	0.0066	0.0055	0.0042	0.0030	0.0021	0.0015	0.0013	0.0011	0.0010	0.0009	0.0008
ζ	0.0263	0.0246	0.0237	0.0234	0.0237	0.0247	0.0262	0.0279	0.0294	0.0299	0.0304	0.0308	0.0310	0.0312
Comp. 2.95	2.949	2.941	2.949	2.951	2.952	2.948	2.95	2.948	2.952	2.949	2.948	2.948	2.95	2.949
Comp 0.14	0.141	0.142	0.138	0.14	0.142	0.142	0.142	0.142	0.14	0.139	0.141	0.139	0.139	0.141
pH teórico	11.25	11.15	11.05	10.95	10.8	10.6	10.4	10.1	9.85	9.7	9.55	9.35	9.15	8.8
pH exp.	11.5	11.3	11.2	11.1	10.95	10.8	10.65	10.4	10.0	9.8	9.5	9.1	8.6	7.85
Δ pH	0.25	0.15	0.15	0.15	0.15	0.2	0.25	0.3	0.15	0.1	-0.05	-0.25	-0.55	-0.95

Tabla 5.- (continuación)

Confrontación de los resultados teóricos usando el modelo "tetrameros" con los experimentales, para la prueba H.

*Se incluyen los valores de las variables que conforman el modelo; también las constantes de iteración.

Concentración molar de SiO ₂	0.0054	0.0173	0.0215	0.0322	0.0537	0.1073	0.2146	0.322
Concentración molar de Na ₂ O	0.0016	0.0032	0.0064	0.0097	0.0161	0.0322	0.0645	0.0968
α	0.1379	0.2343	0.3139	0.3494	0.3789	0.3953	0.3872	0.3737
β	0.0561	0.1268	0.2205	0.2771	0.3464	0.4294	0.5028	0.5420
γ	0.7633	0.5690	0.3835	0.2934	0.2033	0.1199	0.0693	0.0503
δ	0.0570	0.0491	0.0492	0.0525	0.0600	0.0762	0.0990	0.1143
ϵ	0.0408	0.0282	0.0209	0.0179	0.0151	0.0120	0.0096	0.0083
ζ	0.5263	0.3545	0.2192	0.1608	0.1064	0.0595	0.0327	0.0231
Comprobación 2.95	2.952	2.952	2.952	2.948	2.951	2.948	2.951	2.95
Comprobación 0.14	0.142	0.139	0.14	0.14	0.14	0.138	0.142	0.138
pH teórico	10.1	10.25	10.45	10.55	10.7	10.9	11.1	11.2
pH experimental	10.05	10.25	10.45	10.6	10.75	10.95	11.1	11.15
Δ pH	-0.05	0.0	0.0	0.05	0.05	0.05	0.0	-0.05

Tabla 6.-

Confrontación de los resultados experimentales con cálculos de pH de una muestra de Na₂O - 3.32 SiO₂ a diferentes valores de concentración usando el modelo "tetrameros".

Los datos experimentales provienen de una serie de monografías de un manual de silicato de sodio editado por Diamond Shamrock (3) donde los valores de pH están medidos con un electrodo de hidrógeno, de manera que es de esperarse en este caso un ajuste donde Δ pH sea cero.

*Se incluyen los valores de las variables que conforman el modelo así como aquellos de las constantes de iteración.

ta en sí, el análisis de las condiciones generales del silicato de sodio en solución acuosa, particularizado y llevado a la fineza y precisión de cálculo que se consideró pertinente.

Hasta aquí lo que es propiamente el estudio realizado. Ahora solo resta reunir los resultados en presentaciones más prácticas y abundar un poco en las especies consideradas.

Presentación Gráfica de los Resultados.

Dentro de las presentaciones de resultados, y aunque no la forma más precisa, sobresale la forma gráfica como el lenguaje más práctico y con mayor velocidad de captación del fenómeno en cuestión. Es por ello que se ofrece a continuación una serie de diagramas que conjugan de manera muy condensada los resultados de este estudio.

Los primeros cuatro diagramas (numerados 3, 4, 5 y 6), son diagramas denominados de "distribución de especies", que nos ofrecen información visual comparativa de la importancia relativa de las especies, en términos de cantidad presente, en diferentes condiciones de concentración de SiO_2 a una determinada concentración de H^+ (pH constante) y viceversa.

Para éstos tenemos, en principio, dos diagramas realizados para la zona de pH donde las especies encuentran valores de presencia semejantes en importancia. Así, el diagrama 3 muestra la variación, a pH 10, de las concentraciones relativas de las especies a medida que cambia la concentración total de SiO_2 en el medio. De hecho, la función que se grafica es del tipo:

$$\frac{| \text{especie} |}{\sum | \text{especies} |} = f (\log | \text{SiO}_2 |)$$

donde:

$$\sum | \text{especies} | \neq | \text{SiO}_2 |$$

aunque la suma de concentraciones particulares de las especies está en función (mas no en forma exclusiva) de la concentración total de SiO_2 . De hecho, esa sumatoria es siempre menor a la concentración total de SiO_2 , a causa de la polimerización, que reúne a dos o más silicios en una misma unidad molecular. Es por esta particularidad que en el diagrama la función se refiere como la fracción de concentración aparente de SiO_2^* .

Por otra parte, el diagrama 4 muestra, en ese mismo valor de pH, la variación de la distribución, no de concentración sino de materia, entre las distintas especies, ya que si bien el diagrama 3 ofrece gran utilidad en cuanto a la apreciación de las concentraciones existentes, no dice mucho sobre el grado de polimerización del SiO_2 total, que es el tipo de información que se presenta en este diagrama 4, de manera tal que, aunque la concentración de un polímero superior sea baja, no necesariamente es inapreciable en el sistema desde otros puntos de vista, pues puede estar constituido por una cantidad considerable de materia.

La función que rige este diagrama es la siguiente:

$$\frac{n \text{ |especie|}}{\text{|SiO}_2\text{|}} = f(\log \text{|SiO}_2\text{|})$$

donde: n es 1, 2 o 4 para monómeros dímeros y tetrameros respectivamente.

Como en este diagrama la distribución fraccional si es función directa de la concentración total de SiO_2 , en el diagrama se refiere la función en esos términos.

Los dos diagramas restantes de distribución de especies (numerados 5 y 6), pretenden mostrar otro punto de vista para la distribución. Ahora el desarrollo de las importancias re-

*Esta gráfica, al igual que las gráficas o diagramas 4, 5 y 6, se realizó tomando como base de cálculo las concentraciones de las 7 especies, obtenidas a su vez de los datos particulares de las variables α , β , γ , δ , ϵ y ζ , al hacer el ajuste teórico de las curvas, conforme quedaban definidas las especies en los modelos. La construcción de estos diagramas se puede observar en 7, 8, 9 y 10 (ver bibliografía).

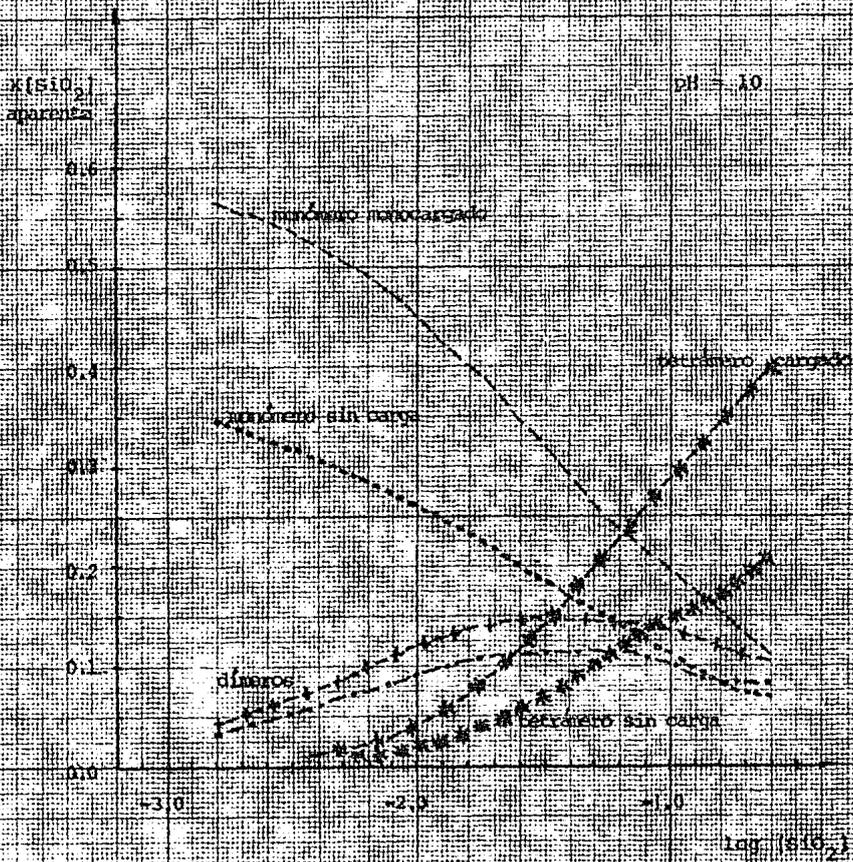
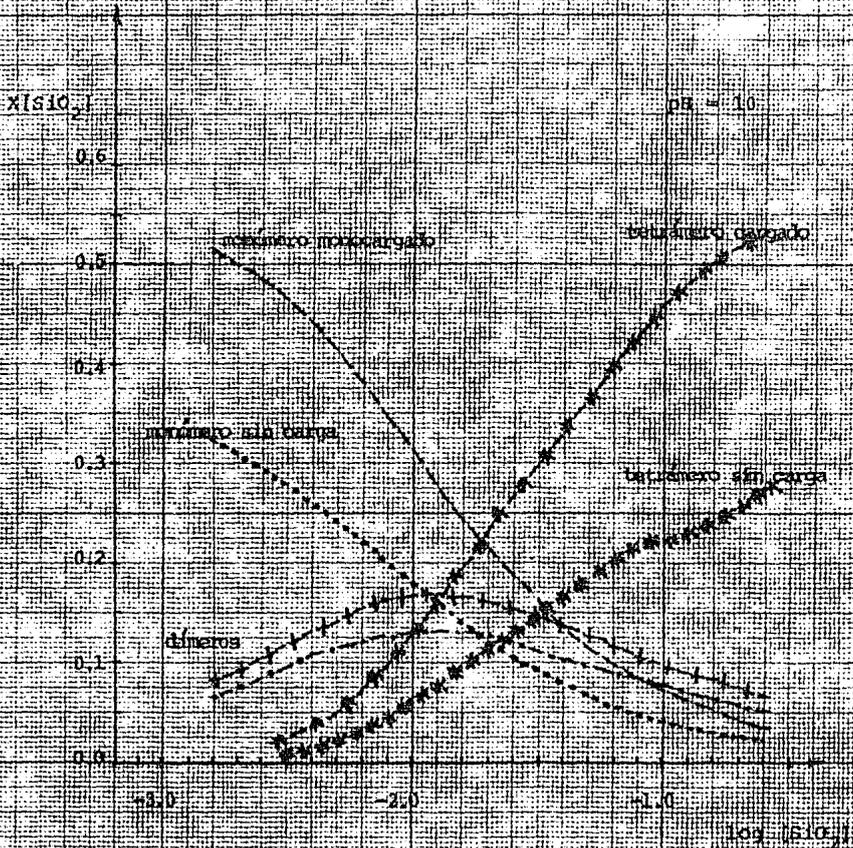


Diagrama 3.-
 Curvas de distribución: fracción de concentración = f(pH, SiO₂)
 para las varias especies de ácido sulfúrico en solución acuosa a
 pH 10.
 Especies: $\bullet\bullet$ (1) Si(OH)₄ y (2) Si(OH)₃OH; --- (3) Si(OH)₂ y (4) Si(OH)₃OH;
 (5) Si(OH)₂OH y (6) Si(OH)₃OH; --- (7) Si(OH)₂OH y (8) Si(OH)₃OH.



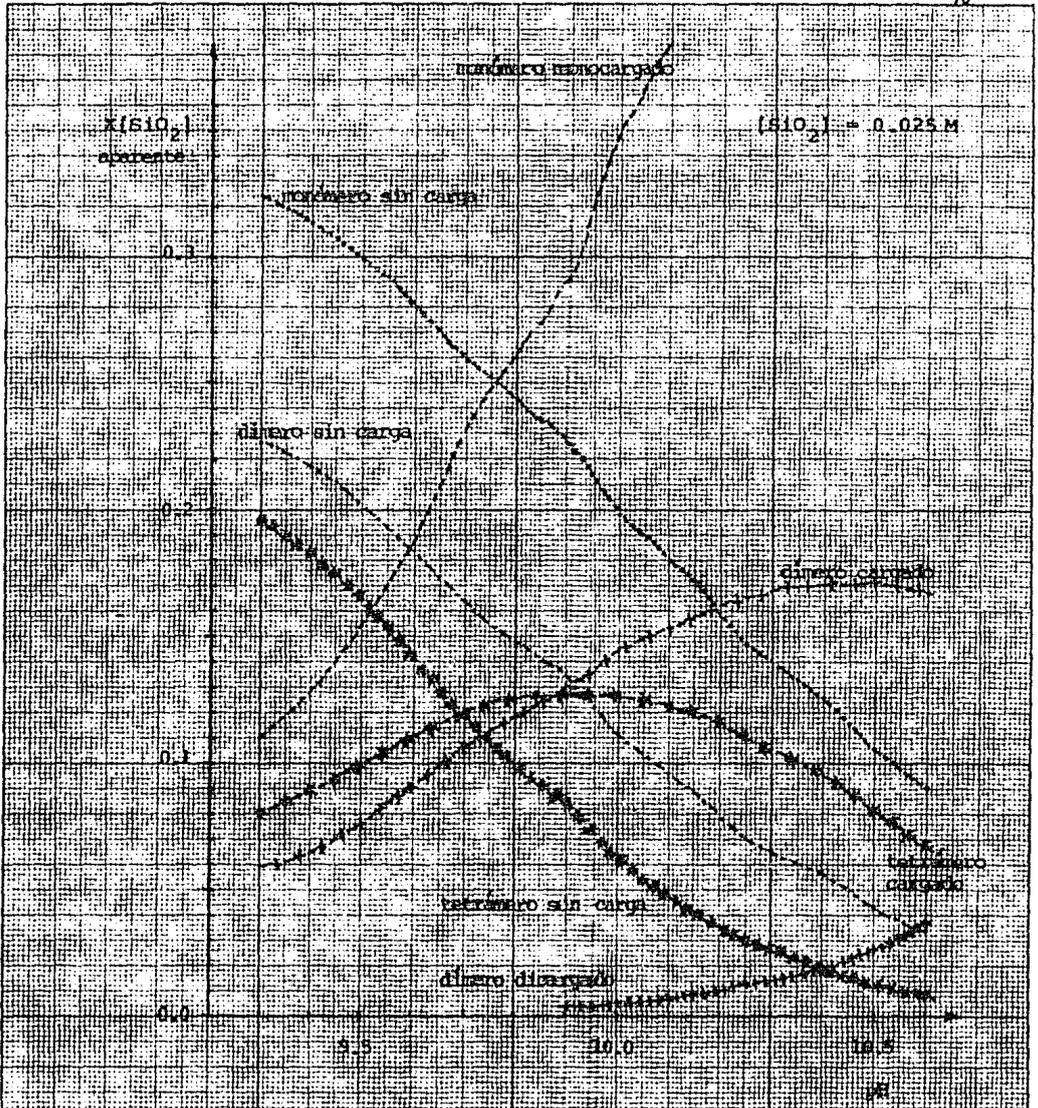


Diagrama 5.-
 curvas de distribución: función de concentración = $F(x)$ para las
 diversas especies de ácido sulfúrico en solución acuosa para SiO_2
 del orden de $0.025 M$.
 La simbología utilizada es la misma que aquella del diagrama 3.

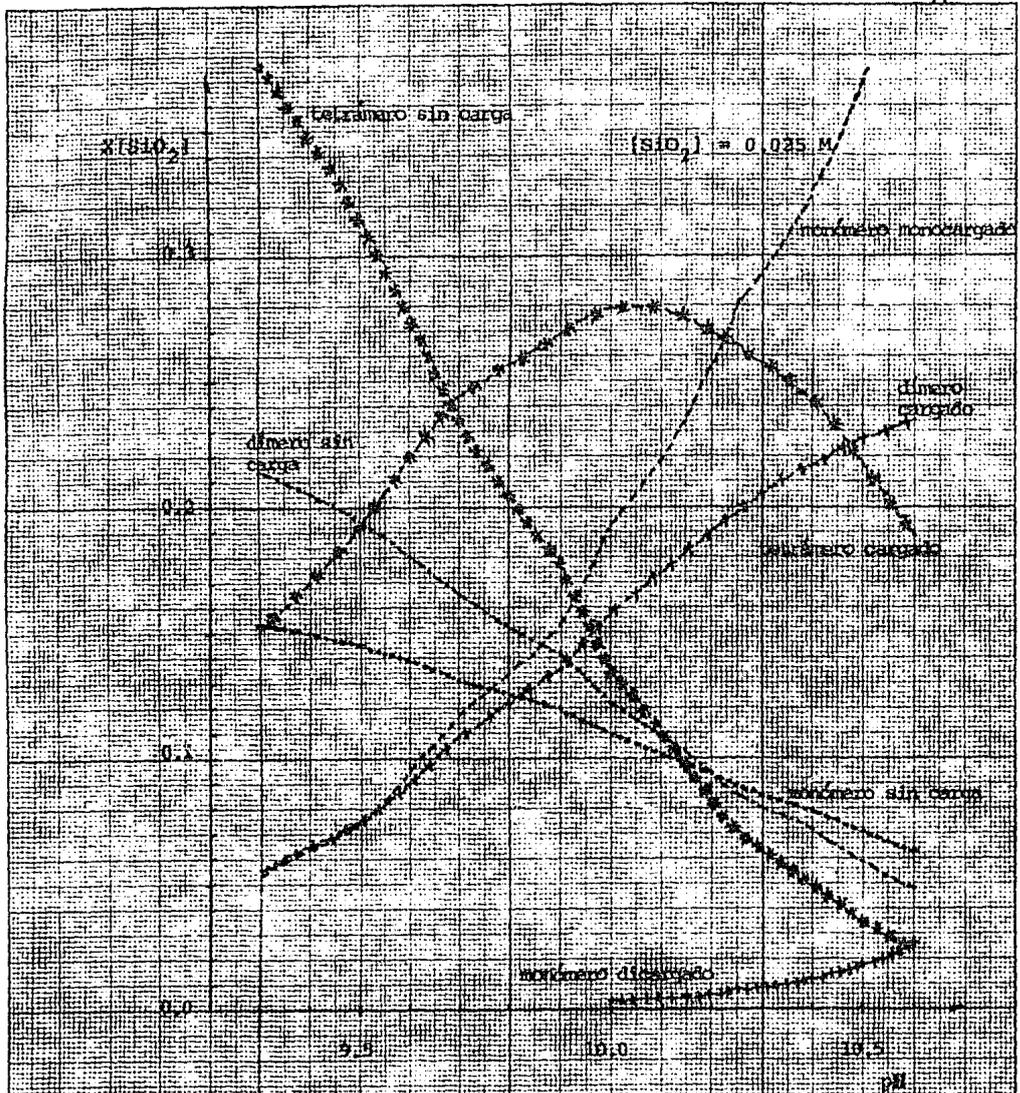


Diagrama 3. Curvas de distribución: función de materia $f(x)$ para las diversas especies de ácido silícico en solución acuosa para 10^{-3} M, 0.025 M. La silicatura utilizada es la misma que aquella del diagrama 2.

lativas de las especies se hace en un valor constante de la concentración total de SiO_2 y es el pH el que varía.

De nueva vez, se han incluido dos tipos de diagrama: uno de concentraciones relativas o fracciones de concentración aparente de SiO_2 , y otra de fracciones de materia, cuyas funciones (ahora referidas a pH), son iguales a aquellas de los diagramas 3 y 4.

Cabe hacer notar que en ninguno de los cuatro diagramas predominan los dímeros, mostrando que nunca son la especie más importante en el medio, son tan sólo una etapa de transición de corta vida en el proceso de polimerización*.

El par de diagramas restantes, del tipo $\log - \log^{**}$, denominados "diagramas de predominio", relacionan las concentraciones más importantes en este estudio (H^+ y SiO_2) para definir las zonas donde cada especie predomina; la zona donde esa especie es la más importante.

De éstos, en primer punto, tenemos el diagrama 7 graficado en base al pH y la concentración total de SiO_2 , que aunque tiene una utilidad muy peculiar no es comúnmente utilizado***.

Para este diagrama, las zonas delimitadas que aparecen en él, muestran el plano en el que la especie que se indica es la más apreciable, la que predomina, pero nunca nos da una idea, ni nos indica, la concentración particular de tal especie. Así, en el diagrama, las líneas horizontales (independientes de la concentración de SiO_2), nos dicen que la concentración de la especie ácida y de la básica es la misma, pero no nos indica realmente su concentración, tan sólo nos define certeramente la concentración de H^+ a la que sucede tal fenómeno. De igual forma, las demás líneas nos muestran

*En el apéndice de este trabajo se incluyen diagramas de estos cuatro tipos, abarcando todo el rango del estudio realizado.

**Santiago Vicente Pérez reúne una amplia gama de diagramas log-log (8).

***Esto puede deberse a que tampoco es muy común el estudio de sistemas autopóimerizables (complejos polinucleares).

el límite en el cual la concentración de un polímero es igual a la de la especie vecina, mas no cual es esa concentración, tan sólo se limita a decir en qué valor de la concentración total de SiO_2 ocurre tal cosa.

Se trata pues, de líneas de equidad de concentración referidas a la concentración absoluta de SiO_2 .

La utilidad principal de este tipo de diagrama es que nos refiere las zonas de predominio en tal forma que habiendo fijado la concentración de SiO_2 y H^+ en la solución, nos permite establecer perfectamente que especie predomina en tales condiciones y que otras coexisten en la solución, dando una idea de su orden de importancia*.

En segunda instancia para estos diagramas log - log, tenemos otro, similar en apariencia pero con distinto significado, que es complementario al primero.

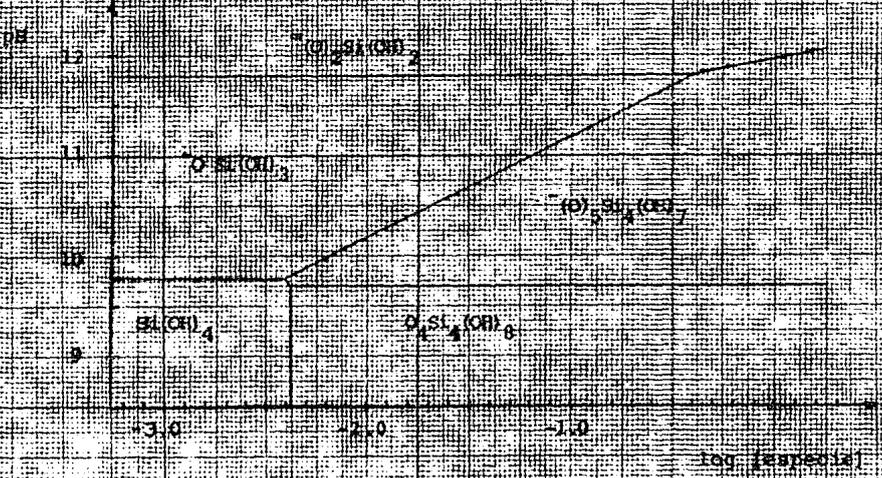
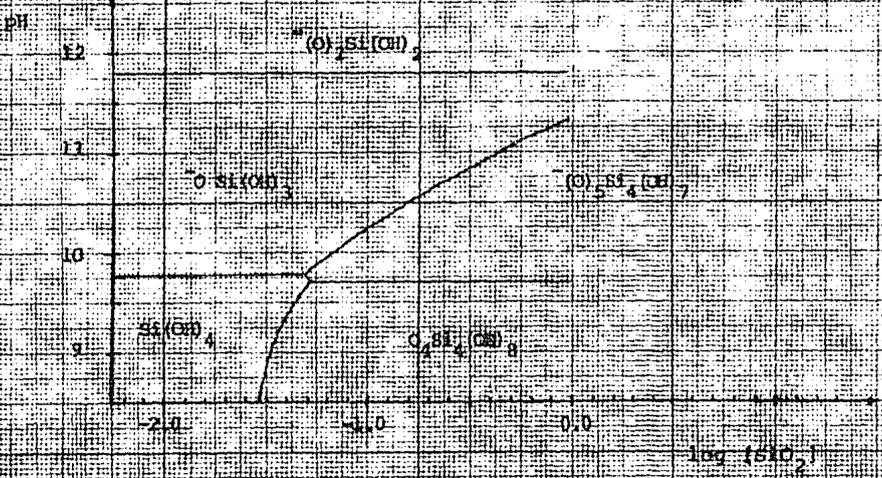
El diagrama 8** relaciona también las concentraciones de H^+ y SiO_2 , pero en este caso el significado de la concentración de SiO_2 no es SiO_2 total, sino una concentración relativa a las especies, de manera que las líneas indican la concentración particular de las especies en el momento de la igualdad por lo que el resto del diagrama ofrece tal dato: la concentración de equidad de las especies, pero no indica en que valor de concentración total de SiO_2 sucede el fenómeno***.

El uso simultáneo de los diagramas dará una información muy completa del predominio de las especies, aunque en ambos diagramas, como se puede observar, no aparece la existencia de

*Esta gráfica fué elaborada a partir de un balance de materia para SiO_2 considerando todas las especies presentes en solución y la condición de igualdad de concentraciones entre las especies que divide cada línea. En el apéndice se incluyen el resto de estas líneas y las funciones que las originan.

**Se puede ver el uso de este tipo de diagramas en 10.

***Esta gráfica se realizó a partir de los valores de las constantes, suponiendo la igualdad de concentración entre el par de especies que componen el equilibrio y despejando tal concentración en la ecuación correspondiente. La construcción se puede ver en 6, 8 y 9. También se incluyen las demás líneas en el apéndice.



Diagramas 7 y 8 :-
 Diagramas de predominio para las especies de ácido silícico presentes en solución acuosa, al primero como pH = 7 (concentración total de Si(O₂)) y al segundo como pH = 7 (concentración particular de cada una de las especies).

los dímeros, que es una consecuencia de que no predominen, e incluirlos en el diagrama origina zonas sin significado físico. Sin embargo esto no quiere decir que la especie no exista.

Esta es, pues, la presentación de "uso instantáneo" de los resultados que surgieron de este estudio, ofreciendo una idea cualitativa de lo que ocurre con el silicato de sodio en solución acuosa.

Pra cerrar esta presentación del estudio, deseo agregar algunos comentarios referentes a las especies del ácido silícico que aparecen como resultado.

Consideraciones Finales.

Durante el desarrollo del estudio, particularmente la proposición teórica, surgieron resultados de carácter permanente dentro del sistema, y algunos otros que aún requerirán de un trabajo más profundo para adquirir esa permanencia. Así, se puede decir que el sistema silicato de sodio - agua está formado por polímeros del ácido silícico del tipo $O_n Si_k (OH)_m$ cada uno de los cuales tiene, cuando menos, una interacción ácido - base, con deprotonaciones débiles, pero con relaciones de polimerización muy importantes, donde estas relaciones o interacciones son tan veloces que constituyen una zona de verdadero equilibrio termodinámico, de manera que un cambio en la concentración total de silicio u otro cualquiera en el pH, originan, simultáneamente, cambios en las especies de poliácidos silícicos que componen la solución. Sin embargo, en cuanto a las especies propuestas pudiera existir cierta incertidumbre.

A través del desarrollo teórico, fué notorio que el ajuste de las curvas exigía para las zonas más concentradas en SiO_2 modelos que albergaran proposiciones con polímeros superiores a los que aquí se presentan. Esta situación convertía a tales proposiciones en algo poco práctico aunque indispensable

ble para lograr un ajuste perfecto de las curvas en todo el rango estudiado, lo que equivale a decir que el ajuste hecho sobre las curvas experimentales no es perfecto porque no están consideradas todas las especies que existen en el medio.

De hecho, al observar con cuidado el diagrama 1, donde cada una de las series punteadas indican un tipo de silicato de sodio* en función de la concentración total de sólidos, es fácil notar cambios en las pendientes de estas series, evidenciando cambios de equilibrios. Así, para la zona correspondiente a las concentraciones superiores de SiO_2 , se distinguen cambios en el paralelismo de las curvas, y es altamente probable que sean causados por equilibrios de polimerización ya no considerados en este trabajo**. Como confirmación de esto, se tiene que en valores de pH cercanos a 9.7 y con la concentración de SiO_2 en $10^{-0.3}$ M, ya existe un polímero de tal tamaño que forma un sólido, explicable por medio de un aumento considerable en la rapidez de crecimiento*** de polímeros, para saltar en tan corto aumento de concentración, desde el tetrámero hasta el macropolímero.

Ahora bien, si no se presentan todas las especies ¿qué es lo que se presenta?. Pues bien, sea cual fuere el método empleado para estudiar el sistema, la información que éste proporcionará será un promedio de la suma de las condiciones particulares que cada especie trata de imponer, pues el traslape en las zonas de existencia pura o única es tan grande que dichas zonas prácticamente no existen.

Como uno de los propósitos del estudio es poder ofrecer una relación sencilla que permita aplicar las conclusiones en

*Si, de hecho cada línea corresponde a una relación $\text{Na}_2\text{O} \cdot X\text{SiO}_2$, o digamos $\text{NaOH} \cdot Y\text{SiO}_2$, pues partiendo de la muestra inicial se les ha neutralizado en la misma proporción.

**Estos polímeros deben estar relacionados, además, con valores de pKa menores que los obtenidos en la zona estudiada, pues esa combinación de polimerización y menor pKa daría por resultado esa caída tan notable de las líneas. Gráficamente equivale a dibujar varias líneas verticales, una tras otra, acompañadas de líneas horizontales en la parte inferior del diagrama. Otros estudios apuntan lo mismo a este respecto (1).

***Entendiendo por rapidez a la relación: equilibrios / conc. SiO_2 .

trabajos posteriores, no era práctico realizar un estudio exhaustivo del medio en el que los resultados, aunque más completos, variaran poco de los obtenidos, con un aumento substancial en complejidad. Los resultados, entonces, no son la realidad única del sistema silicato de sodio - agua, pero sí son los representantes del mismo, a manera de absorber en ellos las condiciones predominantes; son el conjunto de especies que constituyen la serie de equilibrios principales.

Si bien esto da una idea de lo que el modelo global representa, dice muy poco de las especies consideradas, y por ello voy a agregar algunos comentarios en particular sobre éstas.

Sobre los monómeros.-

Iniciando con el monómero, que es la especie más sencilla de los ácidos silícicos, encontramos que se han realizado muchos estudios (1, 11, 31 y 32), concordando que se trata de un silicio tetravalente dispuesto como un tetraedro, con un átomo de oxígeno en cada vértice, asunto que aquí se comprueba implícitamente, pues la estequiometría propuesta en el modelo no permite otra cosa, al haberse planteado un estado inicial en base a $\text{Si}(\text{OH})_4$ que estaba en equilibrio con OH^- , que es una de las conclusiones primarias de este estudio. De acuerdo a lo anterior, vemos que el monómero posee cuatro protones liberables, aunque los resultados muestran que lleva a cabo dos deprotonaciones: la primera con un pKa de 9.77 y la segunda con uno de 11.8. Pienso yo que si la diferencia en el orden de magnitud de la tercera deprotonación, con respecto a la segunda, fuese tan grande como entre la segunda y la primera*, la próxima deprotonación se realizaría alrededor de un pKa de 13.8, y la hidrólisis de esa especie haría imposible tal acontecimiento; habría un equilibrio mucho

*Esto no tiene una sustentación absoluta, pero en compuestos orgánicos donde los hidrógenos ácidos son similares en condición, los pKa están distribuidos en forma casi regular, como es el caso del ácido benceno hexacarboxílico (ácido melítico), con pKa 1.4, 2.19, 3.31, 4.78, 5.89, 6.96; o el del ácido cítrico con pKa 3.13, 4.76, 6.4 (15).

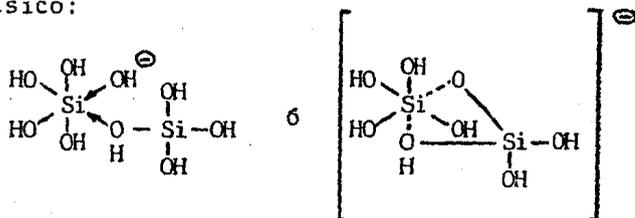
más fuerte que la liberación del protón. De manera que al menos en solución acuosa no es de esperarse otra cosa que únicamente dos deprotonaciones para el monómero.

Sobre los valores obtenidos, no se hará ningún comentario que justifique su veracidad, tan sólo se presenta la sustentación que el mismo modelo hace, aunque sí hay información sobre esto (1, 11, 15, 31 y 32), mostrando valores muy cercanos en varios casos y alejados en otros. Particularmente hablando, los valores de este trabajo coinciden, y no casualmente, con aquellos de Lange's (15), pues se usaron como punto de partida, y de hecho representan una corroboración.

Por otra parte, existe la idea generalizada que el monómero predomina en una zona muy grande, pensamiento que origina la incertidumbre en los valores informados de pKa para el monómero en los estudios mencionados. Al respecto, este estudio muestra que es muy pequeña la zona. De hecho, ya en la zona muy diluida en SiO_2 , hace su aparición la primera polimerización del monómero del ácido silícico para formar dímeros, atribuible a la alta reactividad del enlace $\text{Si} - \text{OH}^*$, que debe alcanzar un estado más estable en la unión $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$, y que muy probablemente es responsable de la rapidez de polimerización ya mencionada.

Se cree que esta polimerización se realiza a través de un mecanismo que involucra una especie intermedia con número de coordinación 6**:

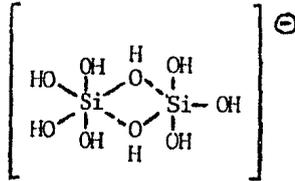
en medio básico:



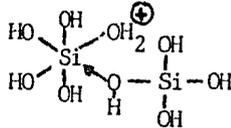
*Unión altamente iónica (33).

**Mecanismos propuestos en 1, realizados a partir de pruebas de precipitación donde se supone que existe originalmente el monómero, que de acuerdo con este estudio es una base no muy correcta, aunque personalmente no puedo corroborar ni oponerme a tal posibilidad, pues el estudio que aquí se expone carece de la información adecuada para elaborar un modelo referente al mecanismo de reacción.

6



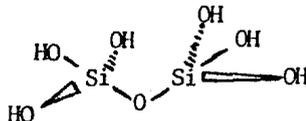
a las que sucede una deshidratación,
y en medio ácido:



a la que sucede una deshidratación
sucediendo algo similar en las condensaciones de ácido silf-
cico que originan los polímeros superiores.

Sobre los dímeros.-

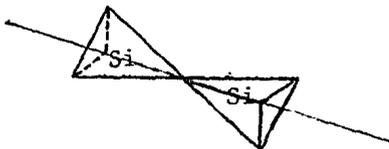
Entrando en materia sobre el dímero, tenemos que éste no tie-
ne otra posibilidad que conformarse como dos átomos de sili-
cio unidos entre sí por uno de oxígeno* y rodeados cada uno
por otros tres oxígenos (constituídos como grupos hidroxilo)
semejando la situación del monómero. Ahora bien, creo que el
tamaño del átomo de oxígeno no es tan despreciable comparado
a aquél del silicio, como para establecer que la forma y el
volumen dependan exclusivamente de los dos átomos de silicio,
por lo que creo que debe tener una forma un tanto quebrada y
abierta, y no lineal, como sería si el oxígeno no contribuye-
ra a ello. Sin detallar la longitud de los enlaces, debe ser
algo así:



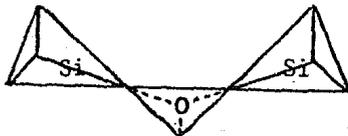
Adicionalmente, es bien conocido que en sistemas sólidos
compactos, como es el caso del cuarzo, la estructura es te-
traédrica, con silicio central y oxígenos periféricos (1, 2

*Independientemente que no se conocen sistemas donde el silicio está
unido a otro silicio, la estequiometría del modelo empleado invalida
tal posibilidad.

y 4), donde aparentemente no contribuye en nada el oxígeno. Sin embargo, la disposición de los tetraedros no es tal que permita cruzar un eje por el centro de ambas y los vértices que los unen, que gráficamente expuesto sería así:



sino una ordenación que requiere la presencia de otro tetraedro en ese punto, contrapuesto a aquéllos de silicio, es decir:



y es posible que en solución acuosa afecte tanto la forma como el tamaño, debido a una mayor libertad de espacio*.

Existen otras peculiaridades acerca del dímero que resultan también interesantes para un análisis, ya que involucran valores calculados. Esta característica son los valores observados de pKa.

Para comentarlo, se hará uso de tres criterios comunes en moléculas orgánicas, según March (14). El primero versa sobre la acidez propia de los protones por efectos inductivos, el segundo sobre la estabilidad del estado conjugado (la base conjugada) a través del número de estructuras tautoméricas que se generan a la pérdida del protón y, el tercero, un efecto estadístico que relaciona estos dos primeros criterios. Todo, haciendo una comparación con los valores y características observadas para el monómero, de manera que partiendo del punto de vista que las constantes calculadas para el monómero son correctas, se hace una comparación de los sistemas para cada deprotonación, a manera de elaborar una predicción del comportamiento ácido del polímero en turno.

*Nuevamente, el estudio realizado no reúne información que indique si es o no compacta la molécula.

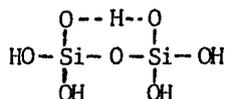
Así, para el primer pKa tenemos:

especie	fórmula	hidrógenos ácidos (ha)	estructuras tautoméricas (et)	Prob (ha x et)
monómero	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	4		16
dímero	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	6		18

donde los números en el renglón de estructuras tautoméricas resumen otra posición probable para la carga negativa y, con ello, el número de estructuras tautoméricas.

En cuanto a la acidez, el silicio está unido en el dímero a tres grupos hidroxilo y uno del tipo Si-O, que ha sustituido al otro grupo hidroxilo. Como el silicio es ligeramente menos electronegativo que el hidrógeno (33), la densidad de carga que antes deslocalizaba el silicio hacia los grupos OH se ve un poco estorbada en ese oxígeno de la unión Si-O-Si, por la propia deslocalización del silicio adjunto, aumentando para el dímero la densidad de carga negativa en los grupos OH, dificultando la salida del protón. Así es que aunque son más hidrógenos ácidos, su acidez es menor, disminuyendo ligeramente la capacidad de deprotonación.

En lo referente a las estructuras tautoméricas, son menores en número aquéllas del dímero, considerando que no existe una estructura donde el protón esté retenido entre dos oxígenos de distinto silicio, como sería:



dificultado por el libre giro de los tetraedros de silicio sobre el ángulo Si-O-Si, que aleja a los oxígenos de silicios vecinos, y que sería el puente para poder deslocalizar

al protón en los OH del silicio adjunto, por ello se consideran sólo tres estructuras. Se descarta también la retención del protón entre un oxígeno periférico y el oxígeno entre silicios, debido a que no representa ventajas de deslocalización de carga, y es posible que sea responsable también de que la carga no pueda deslocalizarse entre dos oxígenos de silicios vecinos.

Así, con una menor acidez en sus protones y un menor número de estructuras tautoméricas, se explica que el primer pKa observado para el dímero (9.9) sea mayor que el del monómero (9.77). No es sin embargo mucho mayor debido a que la acidez no es tan diferente y la combinación estructuras tautoméricas-protones liberables, arroja casi el mismo número para ambos.

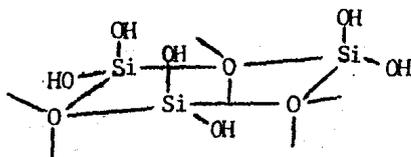
Por lo que respecta al segundo pKa, la situación está dominada por el factor acidez, ya que mientras que el monómero tiene tres protones liberables de menor acidez que cuando tiene cuatro, el dímero tiene, en el silicio adyacente al que perdió el primer protón, tres protones liberables, que deben ser mas ácidos que aquéllos del monómero, por lo que su pKa debe ser menor al del monómero. Esto es muy probable, y un estudio más preciso de la zona trabajada pudiera apoyar este pensamiento, pero esta especie, el dímero dideprotonado, se le estimó a través de los cálculos como una especie poco importante*. Aún así, su pKa estimado sí mostraba una tendencia a un valor menor al del monómero. La especie, pues, puede existir, pero sus propiedades y concentración no son factores que modifiquen las características generales de la solución, por esto no se ofrece más información de tal especie.

Sobre los inexistente trímeros.-

Después de la aparición de los dímeros se podría esperar a quélla de los trímeros, a través de equilibrios de agrega-

*Pues apenas formada desaparecería para dar lugar al tetrámero.

ción dímero-monómero, o de dismutación de dímeros, pero los trímeros aparentemente tienen una "vida" aún más corta que el mismo dímero dicargado. Siguiendo una idea general entre los investigadores del tema, que aseguran la presencia del dímero y ponen en duda la del trímero (1, 11, 31, 32), se le dio poca importancia a los modelos en base al trímero. Sobre esto, pienso yo que la misma labilidad del enlace Si-OH produce en los polímeros del ácido silícico la tendencia a la ciclación*, situación que "esconde" al oxígeno que forma el enlace Si-O-Si, dejando además en igualdad energética a cada uno de sus grupos OH, como sucedía en el monómero o en el dímero, con lo que alcanza su estado energético más estable. Así, supongo que el trímero tiende a formar el ciclo, pero que la voluminosidad de los grupos OH lo impide, pues aunque dicho ciclo formaría un hexágono perfecto (por la contribución de los oxígenos entre silicios) la disposición espacial de los grupos OH sería del tipo axial-ecuatorial, con el anillo (Si-O)₃ en un mismo plano.



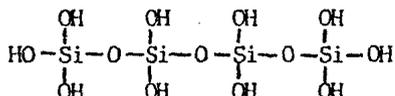
Como el sustituyente OH sobre el silicio tiene un gran volumen, es muy probable que haya una repulsión muy alta en este ciclo, al quedar los grupos axiales muy cerca, que aunado a la labilidad del enlace Si-OH, le dé un tiempo de vida muy corto, pasando a formar el tetrámero, que es también un ciclo y que es la otra especie obtenida como resultado.

Sobre los tetrámeros.-

Entre las razones, para proponer al tetrámero como un ciclo (además de lo ya expresado) está el extraño valor de pKa que

*Se sabe que la tendencia macromolecular de los ácidos polisilícicos es hacia la formación de esferas, que es más probable si se parte de unidades también compactas (1).

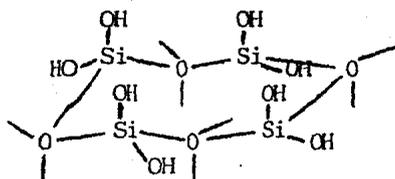
se obtuvo para él. Si el tetrámero no fuera un ciclo, el valor de pKa, de acuerdo con las relaciones que aquí se han manejado, comparado con el del monómero y del dímero, debería ser superior al obtenido experimentalmente, pues se tendría una menor acidez en algunos de sus protones y acidez similar al dímero en otros, cuando más. Su fórmula lineal sería:



donde los silicios "secundarios"* deben tener, de acuerdo a lo visto en los dímeros, una deslocalización de carga más pobre que los "primarios", por lo que saldrían primero los protones de estos últimos, que contemplan el mismo número de estructuras tautoméricas que en el dímero. Como adicionalmente se podrían tener otros cuatro protones salientes, con dos estructuras tautoméricas para cada uno, nos haría pensar en un pKa similar o ligeramente menor al del dímero. Sin embargo, el pKa teórico es aún menor al del monómero, y pienso que se debe a la formación de un ciclo, en el cual, como en el caso del trímero, los grupos OH quedan distribuidos en forma axial-ecuatorial, pero en un sistema donde existe más espacio entre los grupos OH. Este espacio debe ser mayor que en el trímero, donde los ángulos de unión Si-O eran ángulos tetraédricos perfectos, pues aquí los ángulos son ligeramente mayores y le dan más movilidad a los sustituyentes. Pero además, este espacio debe ser menor que aquél que se observa en el dímero; aquí los grupos OH están restringidos en su rotación sobre el eje Si-O-Si, y debe suceder algo que da el margen de mayor estabilidad a la salida del protón, que es una deslocalización de la carga negativa entre los grupos OH que están en la dirección axial. La especie propuesta para el tetrámero con todos sus grupos OH en el mismo nivel energético, es un ciclo cuya presenta-

*Siguiendo la nomenclatura adoptada para sistemas orgánicos.

ción espacial es:



Si esto es así*, es de esperarse que la segunda deprotonación se enfrente a la estabilidad que alcanza la molécula en la deslocalización en el plano que forman los grupos OH axiales (sin contar el notable aumento de estructuras tautoméricas) y que, por lo tanto, su pKa sea superior a aquel correspondiente a la segunda deprotonación del monómero. Este valor no se calculó por motivos similares a los referidos para el segundo pKa del dímero, pero se estimó que ocurría en valores superiores a 12.5, que es concordante con lo esperado.

Sobre el estudio.-

No pretende de ninguna manera ser esto una disertación formal de la conformación molecular de las especies propuestas, (monómeros, dímeros y tetrameros), que sí son las más importantes en el medio, pero expone algunas ideas, no necesariamente débiles, que emanan de los resultados en el ajuste de las curvas a manera de explicación posible del fenómeno, que es, dicho sea de paso, un fenómeno hasta hoy muy desconocido aunque no pobremente estudiado.

La proposición abarca, entonces, cuantitativa y cualitativamente el comportamiento del silicato de sodio en solución acuosa de forma tal que los resultados son aplicables a sistemas prácticos, y establece, además, una senda para el estudio de éste y otros sistemas similares.

*La mayoría de los investigadores relacionados directamente con el tema, suponen que de existir algo como un tetramero un hexámero o un octámero, éstos deben ser ciclos, incluso suponen al octámero como la superposición espacial de dos tetrameros cíclicos (1).

RECAPITULACION

Es para mí muy importante poder hacer un análisis del trabajo realizado, tomando como referencia los móviles comentados en el prólogo.

En primer punto, considero que los datos obtenidos para el sistema silicato de sodio-agua son muy próximos a la realidad y que, por lo mismo, reflejan su comportamiento con gran fidelidad. Esto en sí ya representa algo muy bueno dentro de un campo en el que la incertidumbre ha sido la principal característica.

Adicionalmente, considero que el trabajo experimental tuvo gran fineza en su realización, sin haber contado para ello, con equipo muy especializado.

Tenemos, por otro lado, que el trabajo se apoya en su parte teórica en un modelo relativamente nuevo y de concepción muy sencilla, como el resto de las ideas que se manejaron en la disertación teórica, que es algo dentro de lo que se pretendía.

Por último, el trabajo ofrece, conjuntamente con el uso del modelo para determinar constantes termodinámicas, varias ideas de corte novedoso, como son las gráficas log-log, los diagramas de distribución modificados o el análisis gráfico de pendientes en el plano $\text{pH-log}|\text{SiO}_2|$ para las curvas experimentales. A todo esto añadiré, como verdadera recapitulación, un nuevo diagrama que corrobora los resultados del estudio en una forma también nueva, cumpliendo con otro de los móviles.

Una Corroboración Especial

Algunos autores relacionados con el tema (Ingri, Lagerström 31, 32) en ocasiones han intentado hacer un análisis mediante el uso del concepto de número promedio de ligandos*, que

*Este concepto está ampliamente explicado por Francis y Hazel Rossotti (9 y 10) y escuetamente por Ringbom (7).

ligeramente dicho, es el número de unidades idénticas que están atadas a un núcleo. La función que rige este concepto para un medio cualquiera es:

$$\bar{n} = \frac{\text{conc. total de ligando} - \text{conc. ligando libre}}{\text{concentración total de núcleos}}$$

donde: \bar{n} es el número promedio de ligandos por núcleo.

Quienes han trabajado el silicato de sodio, han supuesto que el silicio actúa como núcleo y que tiene ligados a grupos OH, pero esto no es precisamente así. Los complejos hidroxilo se caracterizan por tener equilibrios donde se cede o se recibe un grupo OH como partícula de intercambio, y no es el caso de los ácidos polisilícicos. Los ácidos polisilícicos no son complejos hidroxilo, son ácidos, donde lo que se cede o recibe es un protón.

Si tan sólo en esta consideración estuviera el problema, todo se reduciría a una simple cuestión de definiciones, pero la situación va más allá que eso: en el intento de evaluar una función como el número promedio de ligandos, tomando al OH como ligando, surge el problema de la evaluación correcta de la cantidad total de ligando, que puede provenir prácticamente de cualquier lado (en el silicato original, del agua). Aún con ese problema algunos estudios se han hecho, con funciones que tienen poco significado físico. Como una de las intenciones de este estudio es perseguir el significado de las cosas, se ofrece a continuación una función del mismo corte que el número promedio de ligandos, que se puede emplear con mucha facilidad para el silicato de sodio: el número promedio de cargas negativas por átomo de silicio. Esta función está definida como:

$$\bar{\text{neg}} = \frac{\text{conc. total de cargas negativas} - \text{conc. cargas negativas libres}}{\text{concentración total de SiO}_2}$$

donde: \bar{n}_{neg} es el número de cargas negativas por cada silicio en las moléculas de ácido silfícico.

las cargas negativas libres son todas aquellas cargas que no están incluidas en una molécula de ácido silfícico, que para el caso tan sólo son OH^- y los cloruros añadidos durante la valoración.

y, las cargas negativas totales son aquéllas que proporcionó el silicato de sodio a través del Na_2O , de hecho se corresponden al número de iones sodio.

Así, con una función muy fácil de evaluar, podemos cualitativa y cuantitativamente tener información del comportamiento de la solución, pues mientras que un monómero dicargado tiene dos cargas por cada silicio ($\bar{n}_{\text{neg}} = 2$), un tetrámero monocargado tendrá una carga por cada cuatro silicios ($\bar{n}_{\text{neg}} = 1/4$) de manera que la variación de \bar{n}_{neg} con la concentración de silicio (conc SiO_2), representa también una forma de analizar el grado de polimerización del medio.

La forma en la que está definida la función origina que en cualquier concentración, a medida que baje el pH, ésta tienda a un valor de cero, pues se neutraliza la base existente, desapareciendo la carga en la especie silfícica*.

Así, se calcularon curvas experimentales para \bar{n}_{neg} usando la función siguiente:

$$\bar{n}_{\text{neg}} = \frac{2|\text{Na}_2\text{O}| - |\text{OH}^-| - |\text{Cl}^-|}{|\text{SiO}_2|}$$

Considerando para el dato de $|\text{OH}^-|$ una desviación de 0.15 pH constante para todas las curvas calculadas, en virtud de lo expuesto en el método de ajuste teórico experimental.

Paralelamente, se calculó la curva teórica correspondiente usando para ello los diagramas de distribución que se anexan

*Es posible que algunos sistemas hidroxilo u otros se puedan estudiar mejor usando un número promedio de cargas positivas.

en el apéndice y la siguiente función:

$$\sum_{m=0}^{4 \text{ especies cargadas}} \frac{\text{fracción de materia}}{n}$$

donde n depende de la fracción de carga por átomo de silicio en cada especie, y es 4 para el tetrámero, 2 para el dímero, 1 para el monómero monocargado y 0.5 para el monómero dicargado.

Los resultados de ambas funciones y su confrontación* se muestran en la tabla 7, y exclusivamente los resultados experimentales en el diagrama 9.

Como se puede observar en ellos, la tendencia de la curva es aquella predicha, con un ajuste bastante bueno**, que es una corroboración al estudio teórico hecho.

*Para esta confrontación, el $\Delta \overline{n_{\text{eq}}}$ teórico-experimental debe ser cero para tener un ajuste perfecto.

**Se supone que tanto la curva experimental como la teórica deben ser trazadas a un valor constante de SiO_2 para cada una de ellas, pero en el caso de las curvas experimentales esto no es posible, debido a la dilución que origina la valoración, introduciendo cierto error, que no es muy grande de todas formas.

Valoración de 30 ml de $\text{Na}_2\text{O} - 3.1 \text{ SiO}_2$ 0.00151 M en SiO_2 con HCl 0.00522 M (prueba A)

curva experimental: $\log [\text{SiO}_2]$, inicial -2.82, final -2.89 . curva teórica: $\log [\text{SiO}_2]$, -2.8

ml HCl	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.25	4.5	4.75	5.0	5.25
pH	10.0	9.9	9.8	9.7	9.6	9.5	9.4	9.3	9.15	9.05	8.9	8.7	8.35	7.5
$\overline{\text{neg}}$ exp.	0.58	0.53	0.49	0.44	0.39	0.33	0.28	0.23	0.17	0.15	0.12	0.09	0.07	0.04
$\overline{\text{neg}}$ teo.	0.57	0.51	0.44	0.39	0.34	0.29	0.25	0.2						

$\Delta \overline{\text{neg}}$	0.01	0.02	0.05	0.05	0.05	0.04	0.03	0.03						
--------------------------------	------	------	------	------	------	------	------	------	--	--	--	--	--	--

Tabla 7.A

Valoración de 30 ml de $\text{Na}_2\text{O} - 3.1 \text{ SiO}_2$ 0.0149 M en SiO_2 con HCl 0.0522 M (prueba D)

curva experimental: $\log [\text{SiO}_2]$, inicial -1.82, final -1.89 . curva teórica: $\log [\text{SiO}_2]$, -1.8

ml HCl	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.25	4.5	4.75	5.0	5.25
pH	10.4	10.3	10.2	10.05	9.95	9.8	9.7	9.55	9.4	9.25	9.15	8.95	8.65	6.65
$\overline{\text{neg}}$ exp	0.63	0.57	0.52	0.46	0.41	0.35	0.29	0.23	0.18	0.15	0.12	0.09	0.06	0.03
$\overline{\text{neg}}$ teo.	0.61	0.56	0.49	0.4	0.36	0.29	0.25	0.2	0.14	0.12				

$\Delta \overline{\text{neg}}$	0.02	0.01	0.03	0.06	0.07	0.06	0.04	0.03	0.04	0.03				
--------------------------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	--	--	--	--

Tabla 7.D

Tabla 7.- (curvas A y D)

Confrontación de resultados teóricos y experimentales para el número promedio de cargas negativas por átomo de silicio ($\overline{\text{neg}}$).

*Como la curva experimental se va diluyendo un poco, tiende a elevar un poco el valor de $\overline{\text{neg}}$ respecto del que debería tener en ese valor de pH.

Valoración de 30 ml de Na₂O - 3.1 SiO₂ 0.0298 M en SiO₂ con HCl 0.0522 M (prueba E)

curva experimental: log [SiO₂], inicial -1.52, final -1.66 . curva teórica: log [SiO₂], -1.5

ml HCl	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	8.5	9.0	9.5	10.0	10.5
pH	10.7	10.6	10.45	10.35	10.2	10.05	9.95	9.8	9.6	9.5	9.35	9.1	8.75	8.05
$\overline{\text{neg}}$ exp.	0.63	0.57	0.52	0.46	0.41	0.35	0.29	0.23	0.18	0.15	0.12	0.09	0.06	0.03
$\overline{\text{neg}}$ teo.	0.7	0.62	0.55	0.45	0.39	0.34	0.3	0.24	0.19	0.16	0.12			

$\Delta \overline{\text{neg}}$	-0.07	-0.05	-0.03	0.01	0.02	0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	0.0			
--------------------------------	-------	-------	-------	------	------	------	-------	-------	-------	-------	-----	--	--	--

Tabla 7.E

Valoración de 30 ml de Na₂O - 3.1 SiO₂ 0.0745 M en SiO₂ con HCl 0.2612 M (prueba F)

curva experimental: log [SiO₂], inicial -1.12, final -1.2 . curva teórica: log [SiO₂], -1.12

ml HCl	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.25	4.5	4.75	5.0	5.25
pH	10.9	10.8	10.65	10.55	10.45	10.35	10.2	10.0	9.75	9.6	9.35	9.05	8.55	7.8
$\overline{\text{neg}}$ exp.	0.63	0.58	0.52	0.46	0.41	0.35	0.29	0.23	0.18	0.15	0.12	0.09	0.06	0.03
$\overline{\text{neg}}$ teo.	0.67	0.59	0.51	0.47	0.42	0.36	0.32	0.25	0.19	0.15	0.1			

$\Delta \overline{\text{neg}}$	-0.04	-0.01	0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.03	-0.02	-0.01	0.0	0.02			
--------------------------------	-------	-------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-----	------	--	--	--

Tabla 7.F

Tabla 7.- (curvas E y F)

Confrontación de resultados teóricos y experimentales para el número promedio de cargas negativas por átomo de silicio ($\overline{\text{neg}}$).

*Como la curva experimental se va diluyendo un poco, tiende a elevar un poco el valor de $\overline{\text{neg}}$ respecto del que debería tener en ese valor de pH.

Valoración de 30 ml de Na₂O - 3.1 SiO₂ 0.1494 M en SiO₂ con HCl 0.522 M (prueba G)

curva experimental: log [SiO₂], inicial -0.082, final -0.126 . curva teórica: log [SiO₂], -0.874

ml HCl	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.25	4.5	4.75	5.0	5.25
pH	11.15	11.05	10.95	10.8	10.7	10.55	10.45	10.2	9.95	9.7	9.45	9.05	8.65	7.95
$\overline{\text{neg}}$ exp.	0.64	0.58	0.52	0.47	0.41	0.35	0.29	0.24	0.18	0.15	0.12	0.09	0.06	0.03
$\overline{\text{neg}}$ teo.	0.73	0.65	0.59	0.54	0.47	0.41	0.36	0.28	0.22	0.16	0.12			

$\Delta \overline{\text{neg}}$	-0.09	-0.07	-0.07	-0.07	-0.06	-0.06	-0.07	-0.04	-0.04	-0.01	0.0			
--------------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-----	--	--	--

Tabla 7.G

Valoración de 30 ml de Na₂O - 3.1 SiO₂ 0.298 M en SiO₂ con HCl 1.045 M (prueba H)

curva experimental: log [SiO₂], inicial -0.526, final -0.599 . curva teórica: log [SiO₂], -0.5

ml HCl	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.25	4.5	4.75	5.0	5.25
pH	11.35	11.15	11.05	10.95	10.8	10.65	10.5	10.25	9.85	9.65	9.35	8.95	8.45	7.7
$\overline{\text{neg}}$ exp.	0.64	0.58	0.52	0.47	0.41	0.35	0.29	0.24	0.18	0.15	0.12	0.09	0.06	0.03
$\overline{\text{neg}}$ teo.	0.66	0.57	0.51	0.47	0.38	0.33	0.30	0.25	0.17	0.13	0.08			

$\Delta \overline{\text{neg}}$	-0.02	0.01	0.01	0.0	0.03	0.02	-0.01	-0.01	0.01	0.02	0.04			
--------------------------------	-------	------	------	-----	------	------	-------	-------	------	------	------	--	--	--

Tabla 7.H

Tabla 7.- (curvas G y H)

Confrontación de resultados teóricos y experimentales para el número promedio de cargas negativas por átomo de silicio ($\overline{\text{neg}}$).

*Como la curva experimental se va diluyendo un poco, tiende a elevar un poco el valor de $\overline{\text{neg}}$ respecto del que debería tener en ese valor de pH.

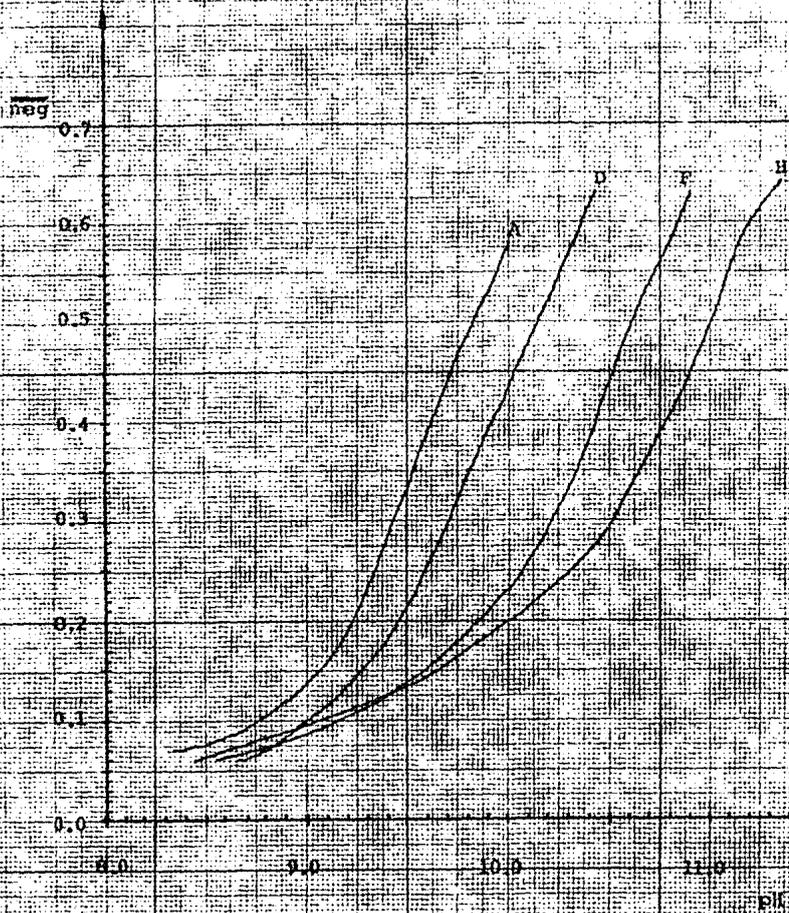


Diagrama 9. —
 Curvas experimentales (punto promedio de cargas negativas) — F(50)
 para $N_2O = 3.1530$, en varias concentraciones totales de SiO_2 .
 *Concentraciones: A, 0.00151 M; B, 0.0149 M; F, 0.0745 M; H, 0.298 M.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- RALPH K. ILER
La química del Silicio (The Chemistry of Silica)
John Wiley & Sons. Nueva York E.U.A. (1979)
- 2.- JAMES J. VAIL
Silicatos Solubles (Soluble Silicates, Am. Chem.
Soc. Monograph Series)
Reinhold. Nueva York E.U.A. (1952)
- 3.- Diamond Shamrock
Manual de Silicato de Sodio (Sodium Silicate
Handbook)
Diamond Shamrock. E.U.A. (1952)
- 4.- Enciclopedia Química Kirk-Othmer (Encyclopedia of
Chemical Technology)
Vol. 18 Compuestos de Silicio.
John Wiley & Sons Nueva York E.U.A. (1979)
- 5.- FRANCO PEREZ AREVALO
Introducción acerca de Criterio Químico y Modelos
Matemáticos para el Estudio de Equilibrios y Reac-
ciones Químicas en Solución Acuosa.
Tesis de Licenciatura. U.N.A.M. México (inédita)
- 6.- GASTON CHARLOT et Al.
Química Analítica General (4 volúmenes)
Alhambra. Madrid España (1976)
- 7.- A. RINGBOM
Formación de Complejos en Química Analítica
Alhambra. Madrid España (1979)
- 8.- SANTIAGO VICENTE PEREZ
Química de las Disoluciones: Diagramas y Cálculos
Gráficos.
Alhambra. Madrid España (1979)
- 9.- HAZEL ROSSOTTI
Estudio del Equilibrio Iónico (The Study of Ionic
Equilibria)
Longman. Londres Gran Bretaña (1978)
- 10.- FRANCIS ROSSOTTI, HAZEL ROSSOTTI
La Determinación de Constantes de Estabilidad
(The Determination of Stability Constants)
McGraw Hill. Nueva York E.U.A. (1961)
- 11.- CH. F. BAES, R. E. MESMER
Hidrólisis de Cationes (Hydrolysis of Cations)
John Wiley & Sons. Nueva York E.U.A. (1976)

- 12.- SIDNEY W. BENSON
Cálculos Químicos
Limusa-Wiley México (1975)
- 13.- GILBERT H. AYRES
Análisis Químico Cuantitativo
Harla S.A. de C.V. México (1978)
- 14.- JERRY MARCH
Química Orgánica Avanzada (Advanced Organic
Chemistry)
McGraw Hill. Nueva York E.U.A. (1968)
- 15.- John Dean
Manual de Química de Lange (Lange's
Handbook of Chemistry)
McGraw Hill. Nueva York E.U.A. (1973)
- 16.- LOUIS MEITES
Manual de Química Analítica (Handbook of
Analytical Chemistry)
McGraw Hill. Nueva York E.U.A. (1963)
- 17.- Un Esquema General de Cálculo Aplicado a los
Equilibrios Acido-Base. G. Ramis Ramos, M. C.
García Alvarez-Coque y C. Mongay Fernández.
Rev. Soc. Quim. Méx. Vol 27 N°1 Enero-Febrero
1983 pp 8-11.
- 18.- Mecanismo de Formación de Sílica Sol Activada.
K. R. Lange y R. W. Spencer (Philadelphia Quartz
Co, Research and Development Department).
Environmental Science and Technology. Vol 2 N°3
marzo 1968 pp 212-216 (Inglés).
- 19.- Efecto de la Variación del pH de Gelación y el
Radio Sílica:Sosa en las Características de la
Sílica Gel. R. N. Tiwari y P. K. Sengupta
(Planning and Development Division Fertilizer
Corporation of India Ltd.) Technology Vol 11
N°2 y 3 1974 pp 243-248 (Inglés).
- 20.- Teoría y Práctica de Flotación de Fosfatos en
Agua de Mar. Luis Espinosa de León. Revista
Geomimet 3a época julio-agosto 1982 N°118.
- 21.- Producción de Silica Gel de Gran Superficie
Activa. F. Goldis, C. López y O. Gomezdaza.
Rev. Soc. Quim. Méx. Vol 26 N°1 febrero 1982
pp 45-48.
- 22.- Catalizador para Polimerización de Olefinas.
D.R. Witt (Phillips Petroleum Co.) E.U.A. 79316
8 oct. 1970, Pat. República de Sudáfrica 714390
11 mayo 1971 (Inglés).

- 23.- Dispositivo para la Transformación de Fases Líquidas de Sustancias no Metálicas, notablemente Polimerizables o Cristalizables, en Fases Sólidas. Ciba-Geigy AG. Suiza 6. 329/72 27 de abril 1972 Pat. República Francesa 73.15236 26 de abril de 1973. (Francés).
- 24.- Mejoras en, o Métodos Relacionados en la Producción de Sílica, y Productos Obtenidos a partir de Ello. Societé Française des Silicates Speciaux Sifrance. Francia 62688 24 de mayo de 1966. Pat. Inglaterra 1,096,370 29 de diciembre de 1967. (Inglés).
- 25.- Preparación de Sílica Amorfa. N. A. Funnel, A. T. Sirianni e I. E. Puddington (Division of Chemistry, National Research Council of Canada, Ottawa, Ontario). Canadian Journal of Chem Eng. Vol 49 agosto 1971 pp 541-544 (Inglés).
- 26.- Proceso para la Producción de Sílica Microesferoidal. W. R. Grace & Co. E.U.A. 453,186 4 de mayo de 1965. Pat. Inglaterra 1094,798 13 de diciembre de 1967.
- 27.- Procedimiento de Preparación de Catalizadores de Polimerización de Olefinas a través de la Preparación de un Hidrogel de Sílice, empleando una Sal de Amonio; Y Productos Nuevos así Obtenidos. Phillips Petroleum Company. E.U.A. 216.236 7 de enero de 1972. Pat. República Francesa 7300151 3 de enero de 1973. (Francés).
- 28.- Sílica de Alta Porosidad. Acker, G. Ellsworth y Milton E. Winyall. (W. R. Grace & Co.) E.U.A. 71966 14 de septiembre de 1970. Pat Canadá 944655 2 de abril de 1974. (Inglés).
- 29.- Proceso para la Preparación de Gránulos de Sílica Gel. Dunbar L. Shanklin Pat. E.U.A. 3,527,563 8 de septiembre de 1970. (Inglés).
- 30.- Aparato de Alto Esfuerzo Cortante para la Producción de Sílica Gel. Jerome H. Kekeler, C. H. Wehr y H. A. Aboutboul. (National Petrochemicals Corp.) Pat. E.U.A. 3,709,664 9 de enero de 1973 (Inglés).
- 31.- Langerström G. Acta.Chem.Scand. 13, 722 (1959)
- 32.- Ingri, N. Acta. Chem. Scand. 13 758 (1959) (Inglés)
- 33.- Tabla de las Propiedades Periódicas de los Elementos. Del-San Libros Educativos.

APENDICE

$$\frac{\text{Si(OH)}_4 / \text{O}_4\text{Si}_4(\text{OH})_8}{+ 1.12 \times 10^{-24} |\text{H}^+|^{-2}} \quad \left| \text{SiO}_2 \right| = 2.77 \times 10^{-2} + 4.9 \times 10^{-12} |\text{H}^+|^{-1}$$

$$\frac{^-(\text{O})_2\text{Si}_2(\text{OH})_5 / \text{OSi}_2(\text{OH})_6}{\phantom{+ 1.12 \times 10^{-24} |\text{H}^+|^{-2}}} \quad \text{pH} = 9.9$$

$$\frac{^-(\text{O})_2\text{Si}_2(\text{OH})_5 / ^-(\text{O})_5\text{Si}_4(\text{OH})_7}{+ 8.03 \times 10^{-25} |\text{H}^+|^{-2}} \quad \left| \text{SiO}_2 \right| = 1.04 \times 10^{-2} + 1.85 \times 10^{-12} |\text{H}^+|^{-1}$$

$$\frac{^-(\text{O})_2\text{Si}_2(\text{OH})_5 / \text{O}_4\text{Si}_4(\text{OH})_8}{+ \frac{3.56 \times 10^{-32}}{|\text{H}^+|^3} + \frac{4.22 \times 10^{-8}}{|\text{H}^+|^{1/2}} + \frac{7.16 \times 10^{-18}}{|\text{H}^+|^{3/2}} + \frac{1.13 \times 10^{-29}}{|\text{H}^+|^{5/2}}} \quad \left| \text{SiO}_2 \right| = \frac{7.09 \times 10^{-13}}{|\text{H}^+|} + \frac{2.68 \times 10^{-22}}{|\text{H}^+|^2} +$$

$$\frac{\text{OSi}_2(\text{OH})_6 / ^-(\text{O})_5\text{Si}_4(\text{OH})_7}{+ 2.87 \times 10^{17} |\text{H}^+|^2 + 2.66 \times 10^2 |\text{H}^+|^{1/2} + 4.51 \times 10^{-8} |\text{H}^+|^{-1/2} + 7.16 \times 10^{-20} |\text{H}^+|^{-3/2}} \quad \left| \text{SiO}_2 \right| = 3.55 \times 10^{-3} + 8.47 \times 10^7 |\text{H}^+|$$

$$\frac{\text{OSi}_2(\text{OH})_6 / \text{O}_4\text{Si}_4(\text{OH})_8}{+ 1.01 \times 10^{-24} |\text{H}^+|^{-2}} \quad \left| \text{SiO}_2 \right| = 2.07 \times 10^{-2} + 3.59 \times 10^{-12} |\text{H}^+|^{-1}$$

$$\frac{^-(\text{O})_5\text{Si}_4(\text{OH})_7 / \text{O}_4\text{Si}_4(\text{OH})_8}{\phantom{+ 1.01 \times 10^{-24} |\text{H}^+|^{-2}}} \quad \text{pH} = 9.7$$

curvas en base a la concentración particular de las especies
par relacionado ecuación

$$\frac{^-(\text{O})_2\text{Si}(\text{OH})_2 / ^-\text{OSi}(\text{OH})_3}{\phantom{+ 1.01 \times 10^{-24} |\text{H}^+|^{-2}}} \quad \text{pH} = 11.8$$

$$\frac{^-(\text{O})_2\text{Si}(\text{OH})_2 / \text{Si}(\text{OH})_4}{\phantom{+ 1.01 \times 10^{-24} |\text{H}^+|^{-2}}} \quad \text{pH} = 10.78$$

$$\frac{^-(\text{O})_2\text{Si}(\text{OH})_2 / ^-(\text{O})_2\text{Si}_2(\text{OH})_5}{\phantom{+ 1.01 \times 10^{-24} |\text{H}^+|^{-2}}} \quad \text{pH} = 11.84 + \frac{1}{3} \log C$$

$$\text{Si(OH)}_2 / \text{OSi}_2(\text{OH})_6 \quad \text{pH} = 11.36 + \frac{1}{4} \log C$$

$$\text{Si(OH)}_2 / \text{Si}_4(\text{OH})_7 \quad \text{pH} = 11.96 + \frac{3}{7} \log C$$

$$\text{Si(OH)}_2 / \text{O}_4\text{Si}_4(\text{OH})_8 \quad \text{pH} = 11.68 + \frac{3}{8} \log C$$

$$\text{OSi(OH)}_3 / \text{Si(OH)}_4 \quad \text{pH} = 9.77$$

$$\text{OSi(OH)}_3 / \text{Si}_2(\text{OH})_5 \quad \text{pH} = 11.94 + \log C$$

$$\text{OSi(OH)}_3 / \text{OSi}_2(\text{OH})_6 \quad \text{pH} = 10.92 + \frac{1}{2} \log C$$

$$\text{OSi(OH)}_3 / \text{Si}_4(\text{OH})_7 \quad \text{pH} = 12.18 + \log C$$

$$\text{OSi(OH)}_3 / \text{O}_4\text{Si}_4(\text{OH})_8 \quad \text{pH} = 11.55 + \frac{3}{4} \log C$$

$$\text{Si(OH)}_4 / \text{Si}_2(\text{OH})_5 \quad \text{pH} = 7.6 - \log C$$

$$\text{Si(OH)}_4 / \text{OSi}_2(\text{OH})_6 \quad \log C = -2.3$$

$$\text{Si(OH)}_4 / \text{Si}_4(\text{OH})_7 \quad \text{pH} = 2.55 - 3 \log C$$

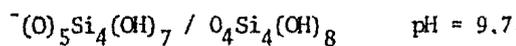
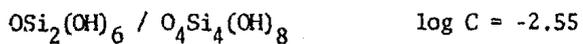
$$\text{Si(OH)}_4 / \text{O}_4\text{Si}_4(\text{OH})_8 \quad \log C = -2.38$$

$$\text{Si}_2(\text{OH})_5 / \text{OSi}_2(\text{OH})_6 \quad \text{pH} = 9.9$$

$$\text{Si}_2(\text{OH})_5 / \text{Si}_4(\text{OH})_7 \quad \text{pH} = 12.65 + \log C$$

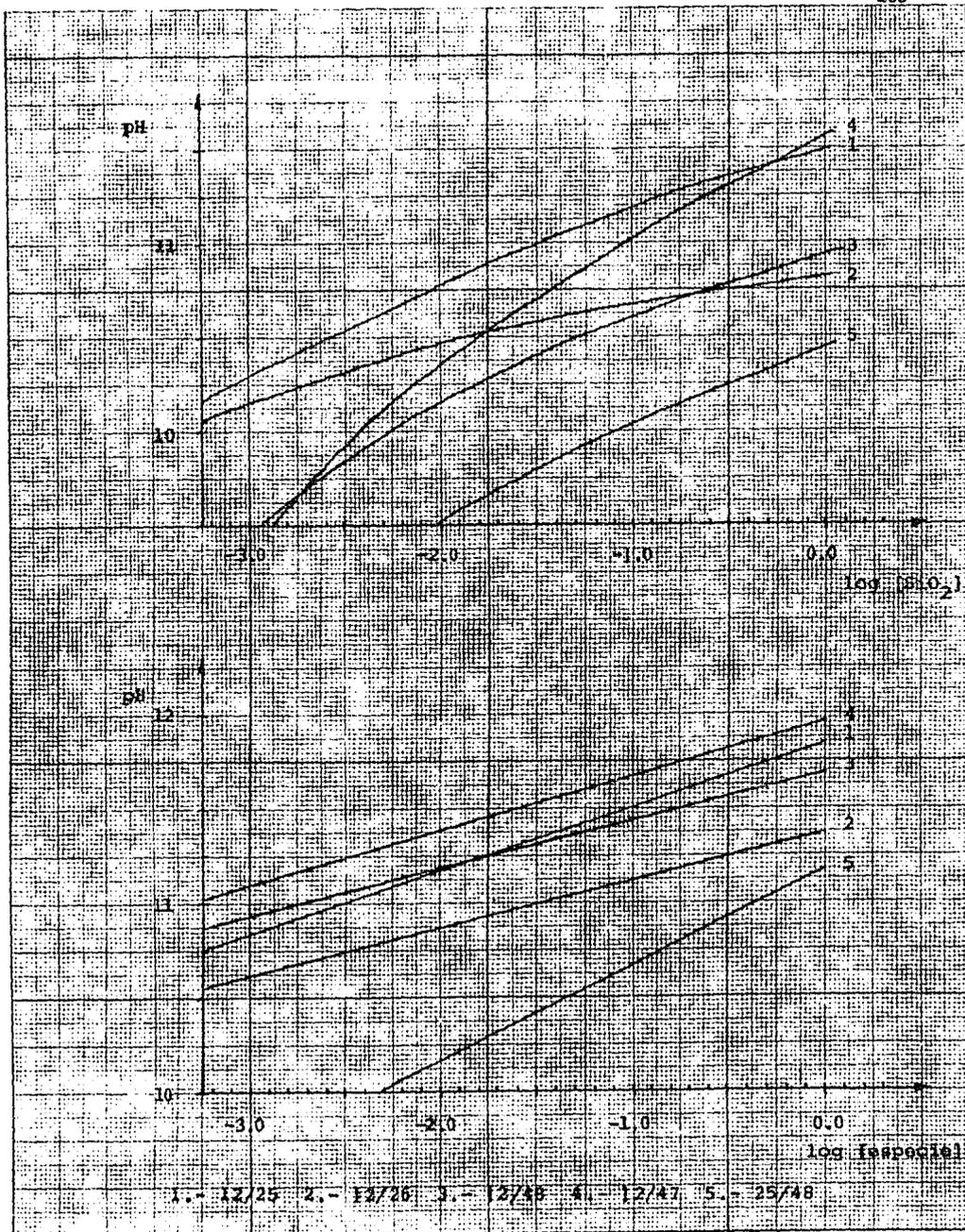
$$\text{Si}_2(\text{OH})_5 / \text{O}_4\text{Si}_4(\text{OH})_8 \quad \text{pH} = 11.17 + \frac{1}{2} \log C$$

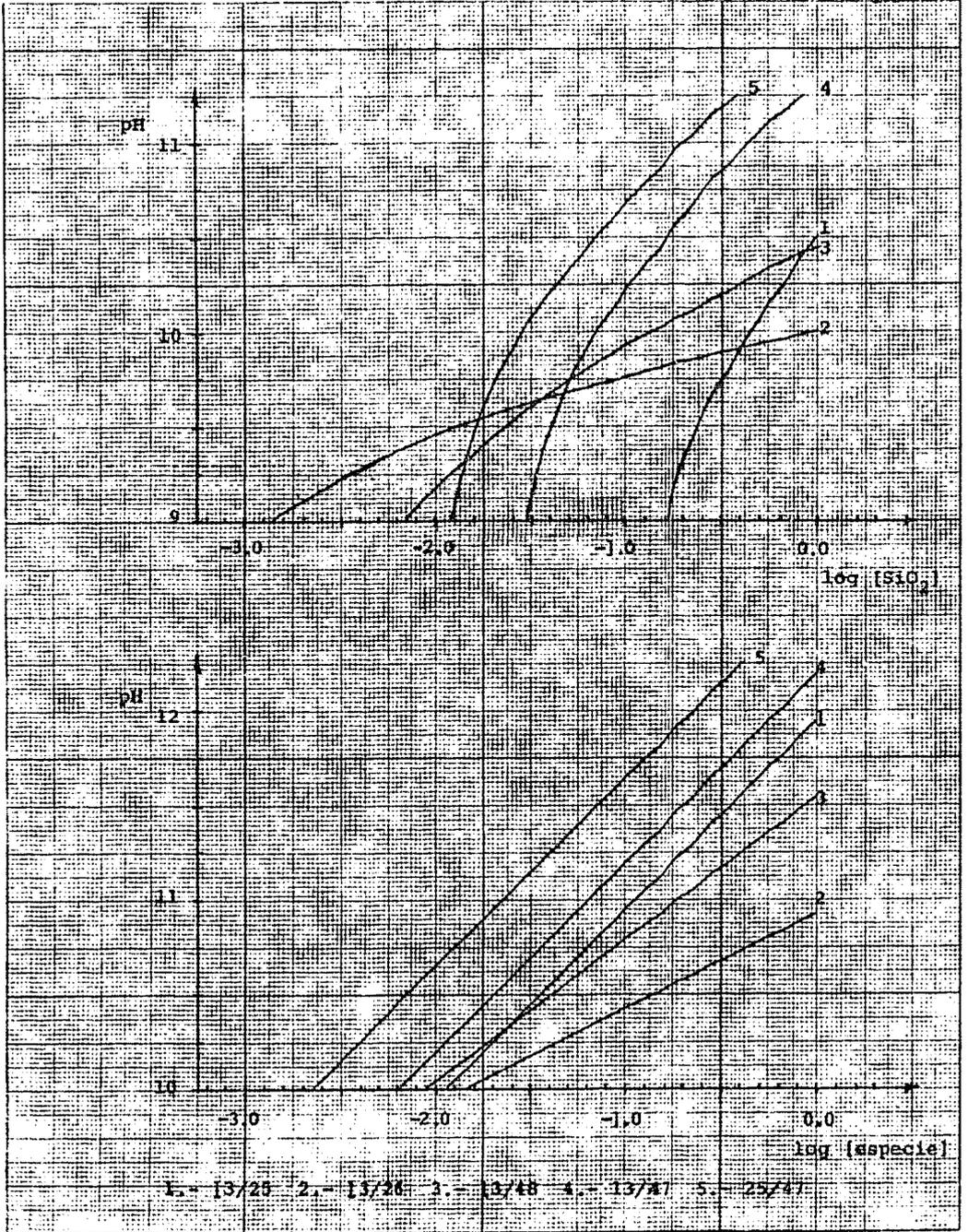
$$\text{OSi}_2(\text{OH})_6 / \text{Si}_4(\text{OH})_7 \quad \text{pH} = 7.15 - \log C$$

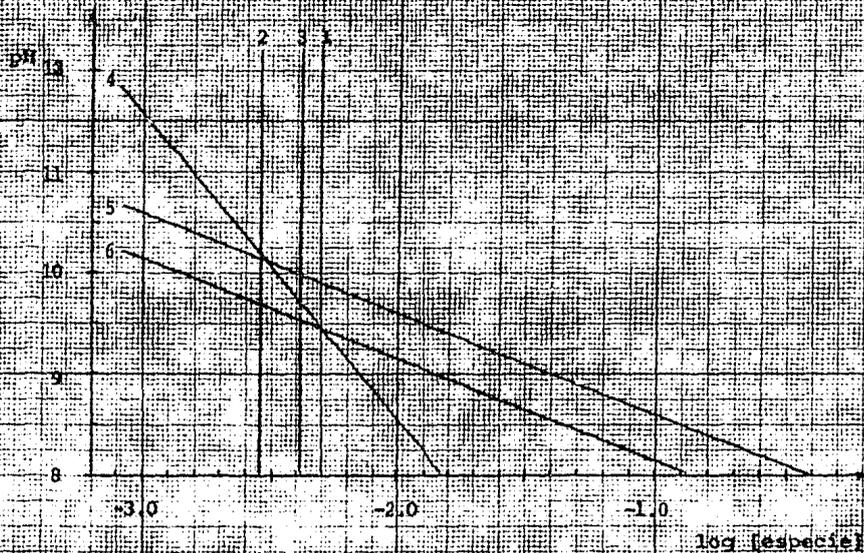
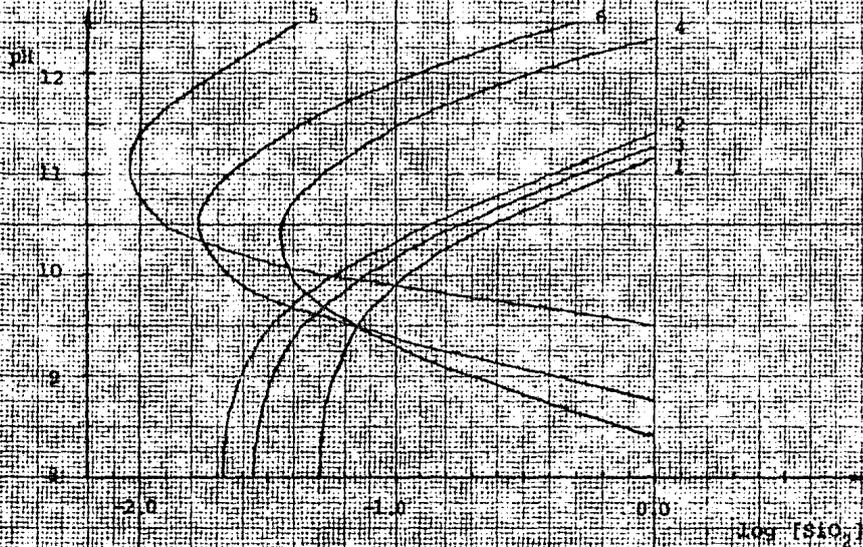


En estos diagramas se usa para las curvas, la notación simplificada que se detalla a continuación.

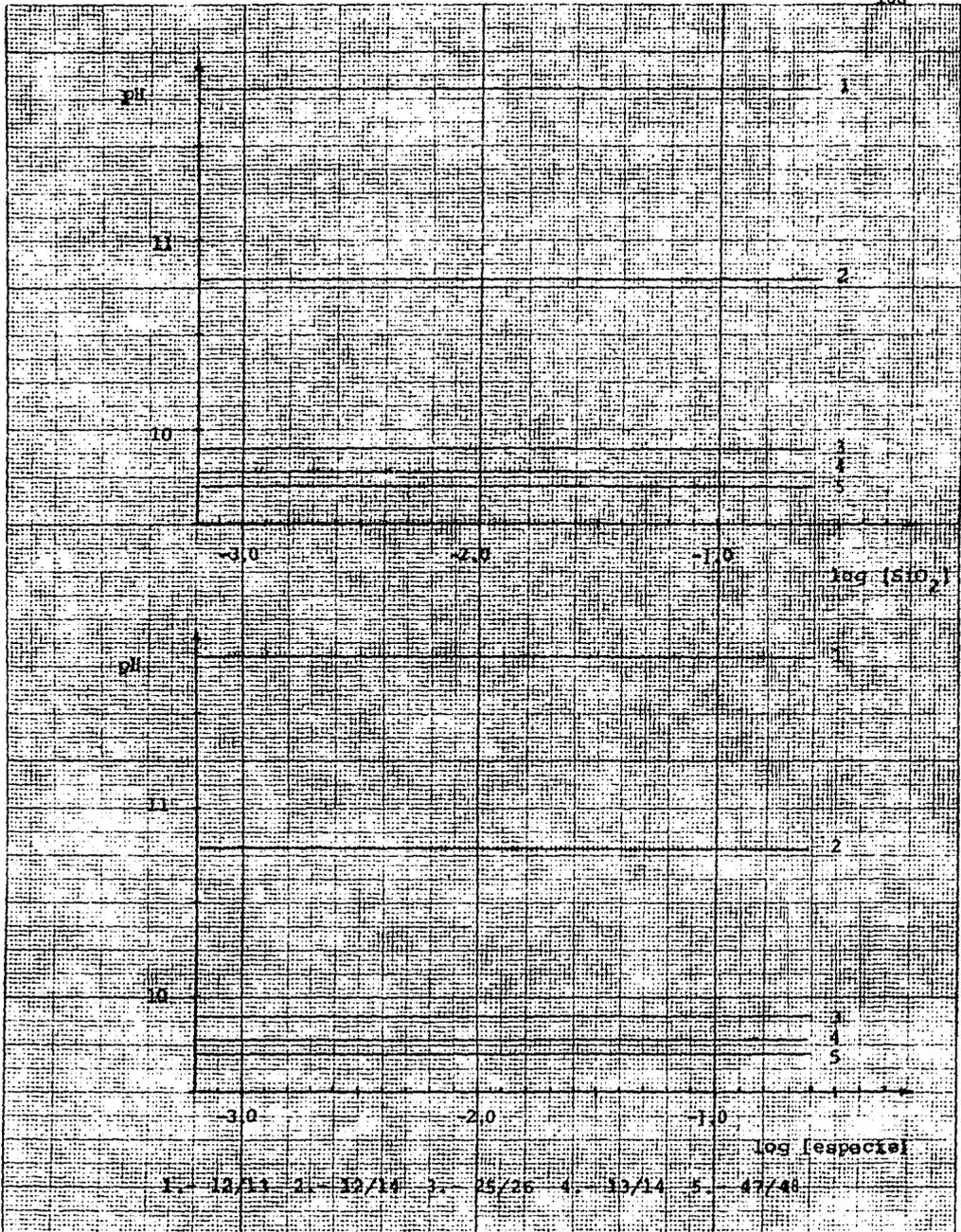
especie	notación
$\overset{=}{(O)}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	12
$\overset{-}{O}\text{Si}(\text{OH})_3$	13
$\text{Si}(\text{OH})_4$	14
$\overset{-}{(O)}_2\text{Si}_2(\text{OH})_5$	25
$0\text{Si}_2(\text{OH})_6$	26
$\overset{-}{(O)}_5\text{Si}_4(\text{OH})_7$	47
$0_4\text{Si}_4(\text{OH})_8$	48







1.- 14/26 2.- 26/48 3.- 14/48 4.- 14/47 5.- 14/25 6.- 26/47



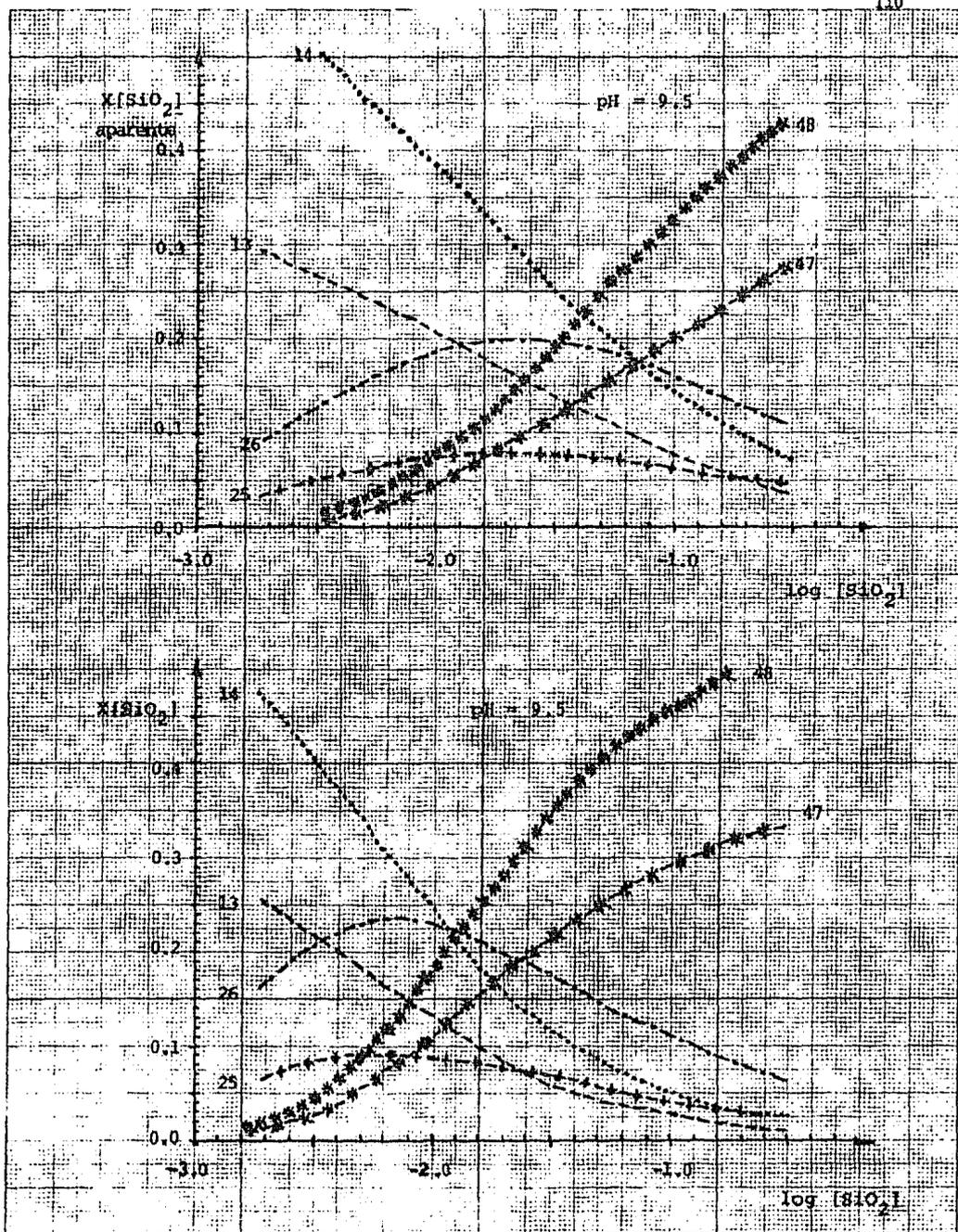
Diagramas de Distribución (ácidos silícicos)

Curvas de distribución de especies en términos de la fracción de la suma de concentraciones de todas las especies ($X \text{ |SiO}_2 \text{ |}$ aparente) y en términos de la masa total ($X \text{ |SiO}_2 \text{ |}$) para cada especie existente en el medio, en función de $\text{[SiO}_2\text{]}$ a pH constante y en función de pH, sosteniendo constante $\text{[SiO}_2\text{]}$.

Se usa para éstos la siguiente notación simplificada.

especie	notación	simbología
$\text{= (O)}_2\text{Si(OH)}_2$	12	+++++
^- OSi(OH)_3	13	-----
Si(OH)_4	14
$\text{^- (O)}_2\text{Si}_2\text{(OH)}_5$	25	-+-+--+
$\text{OSi}_2\text{(OH)}_6$	26	-----
$\text{^- (O)}_5\text{Si}_4\text{(OH)}_7$	47	*-*-*-*
$\text{O}_4\text{Si}_4\text{(OH)}_8$	48	*****

Todas esta curvas están construidas a partir de las constantes que relacionan a las diferentes especies de ácido silícico y balances globales de materia para cada condición dada de pH y concentración de SiO_2 , calculando así la concentración de cada especie y posteriormente transfiriéndolo en términos de fracción de suma de concentraciones o fracción de masa, según sea el caso.



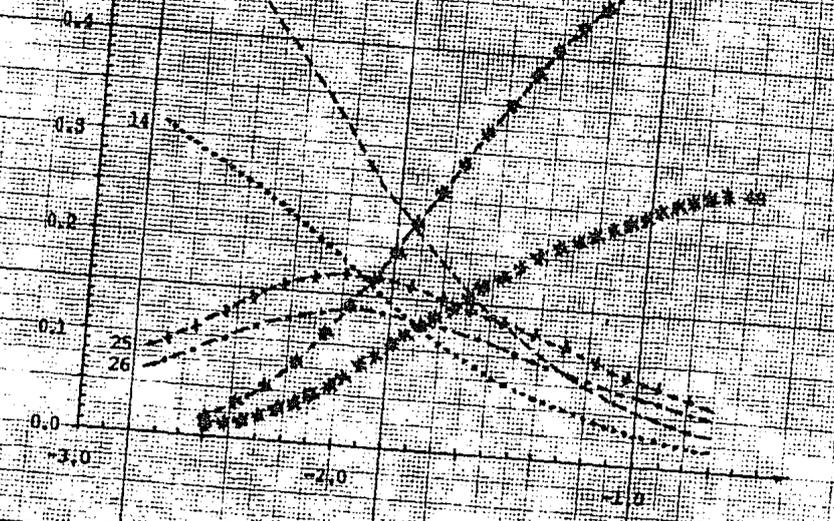
X_{SiO_2}
aparenta

pH = 10

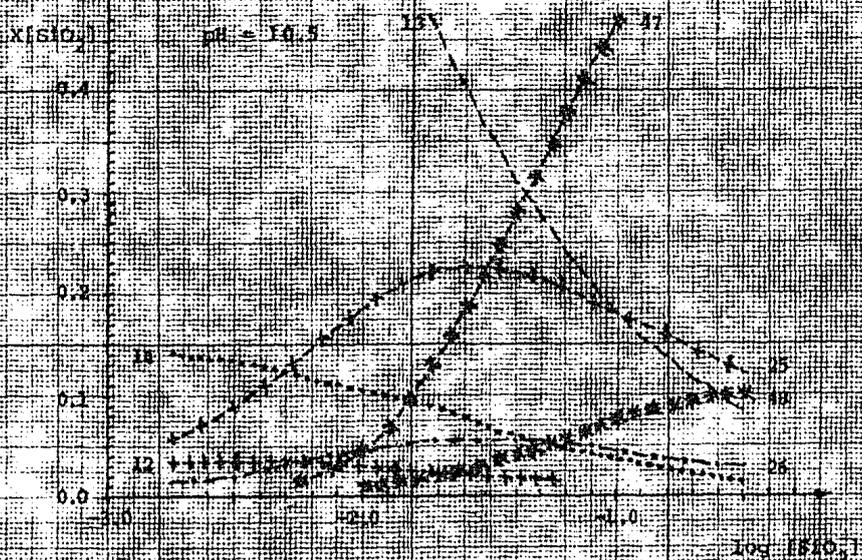
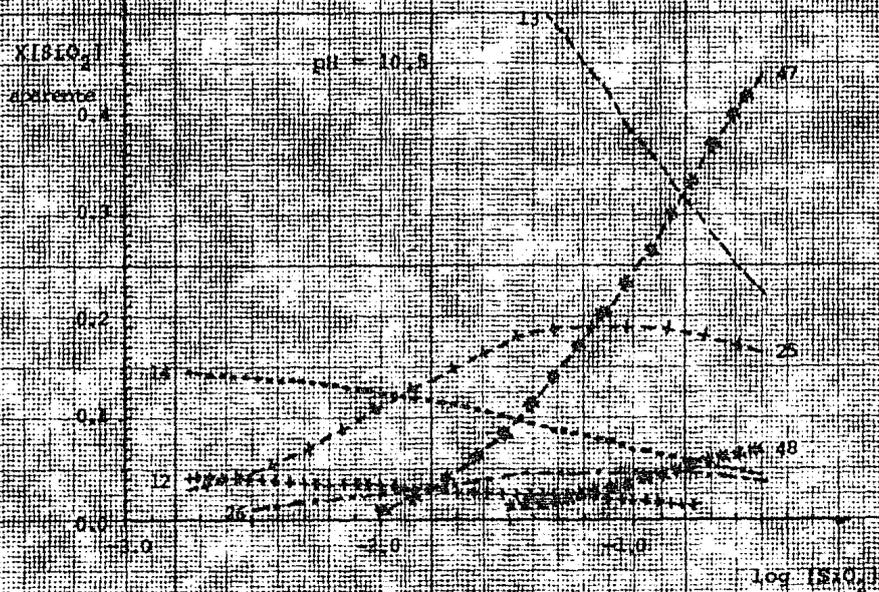


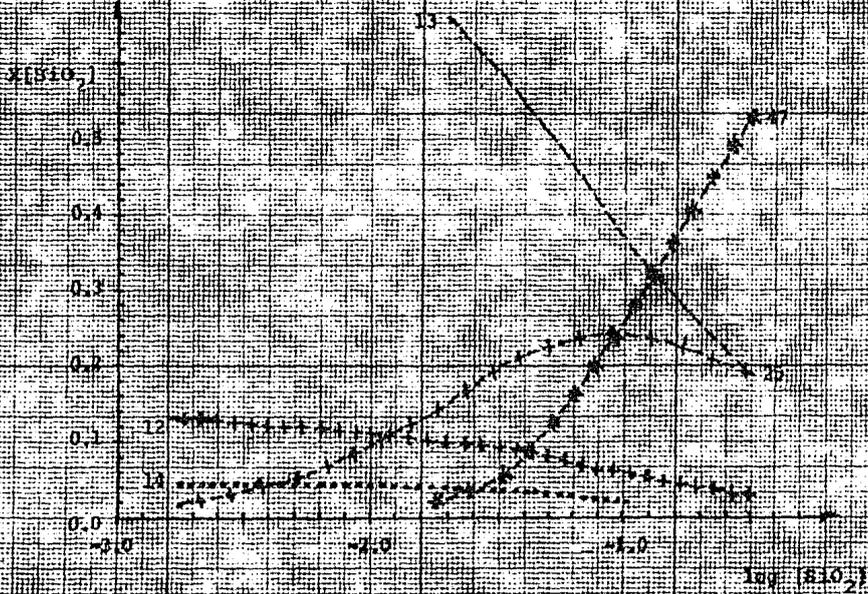
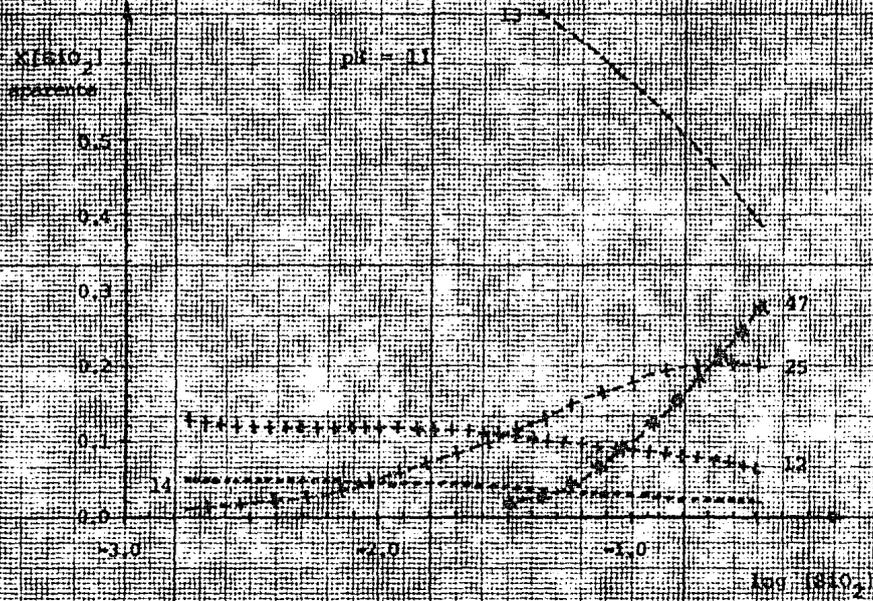
X_{SiO_2}

pH = 10



$\log [SiO_2]$

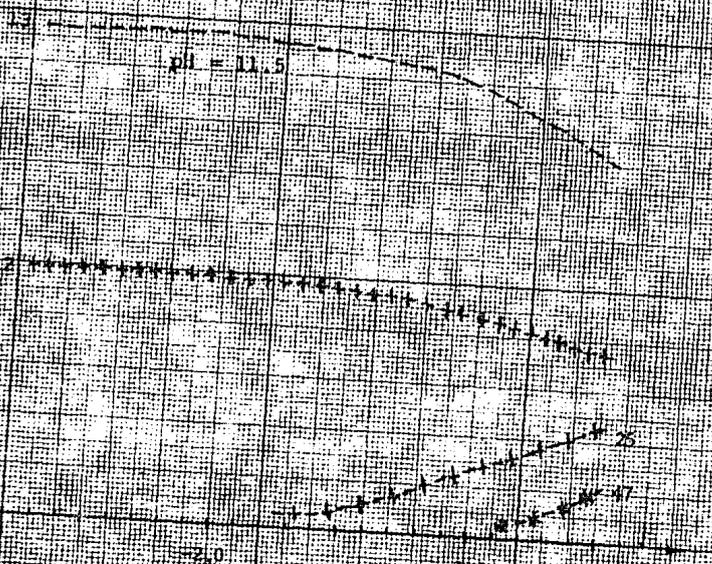




$X(SiO_2)$
apparente

0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0

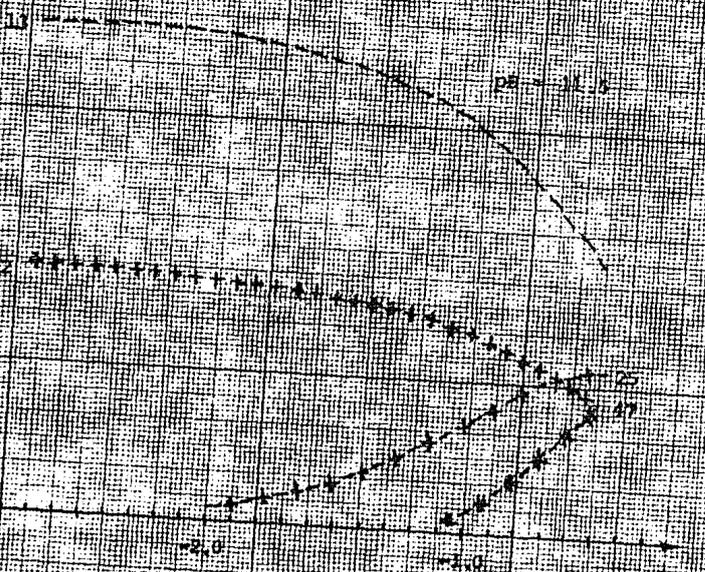
ph = 11.5



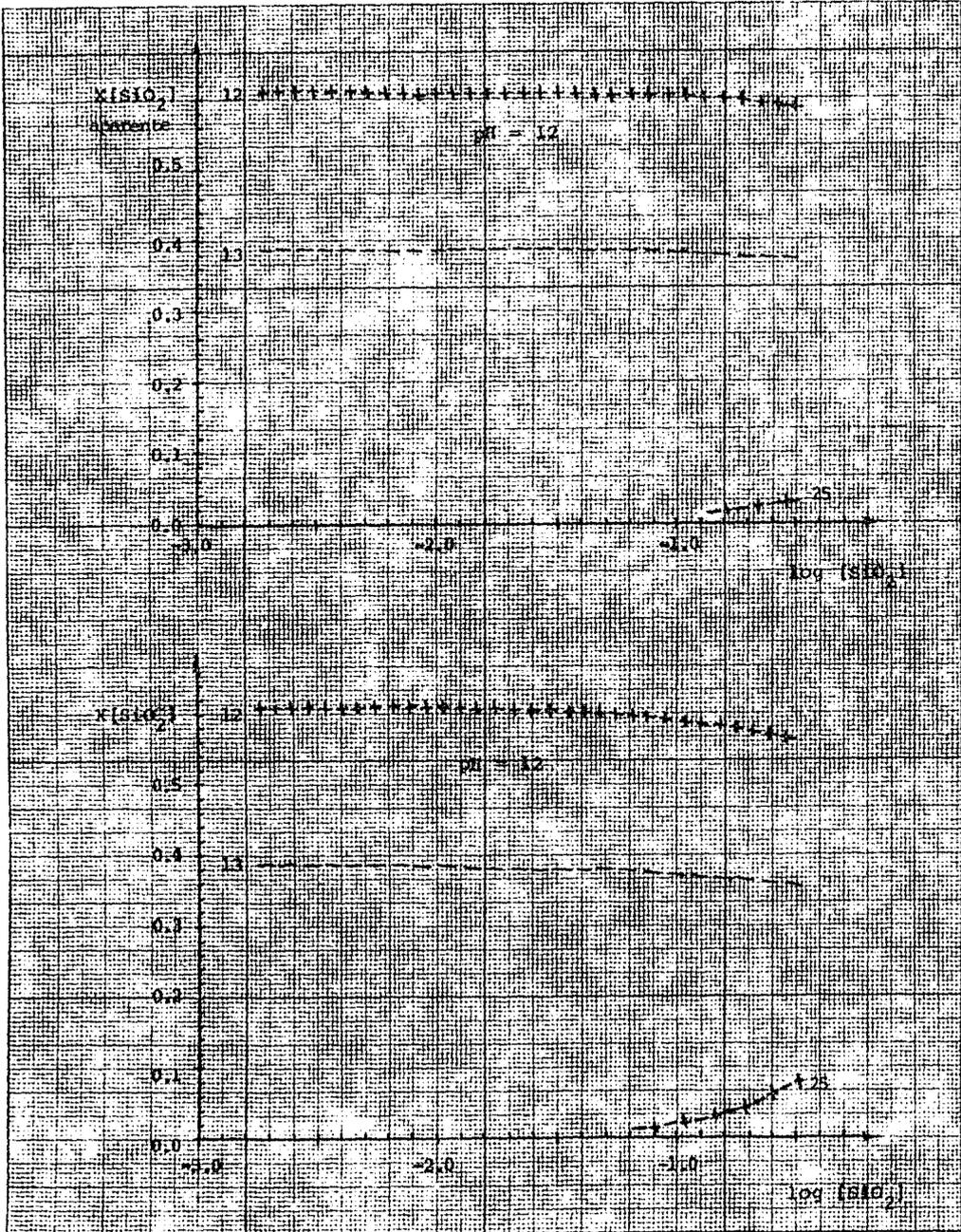
$X(SiO_2)$

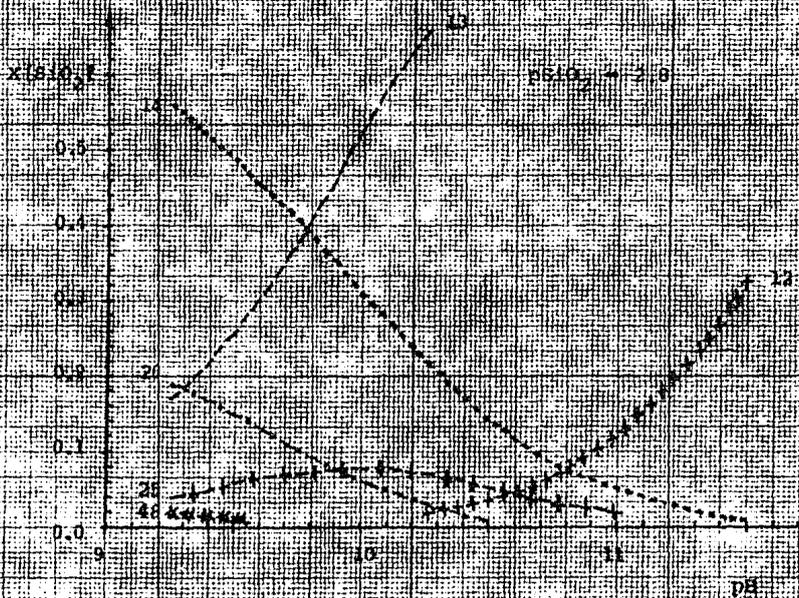
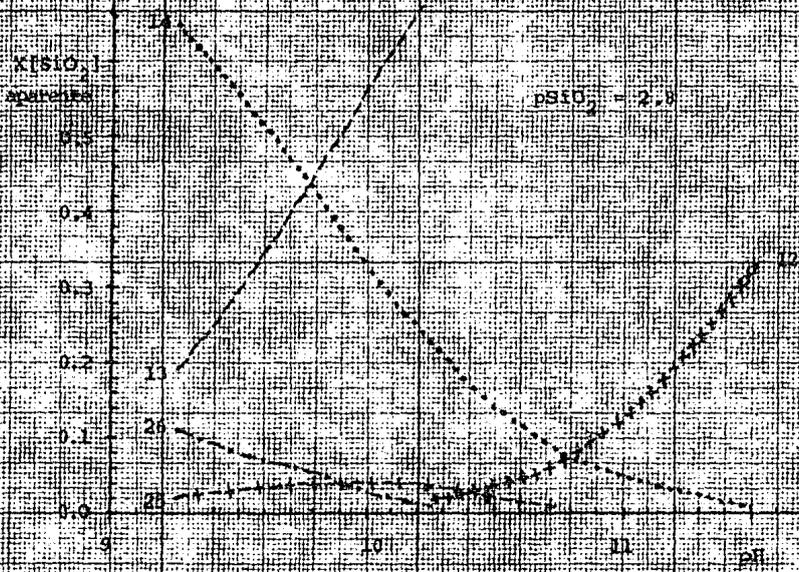
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0

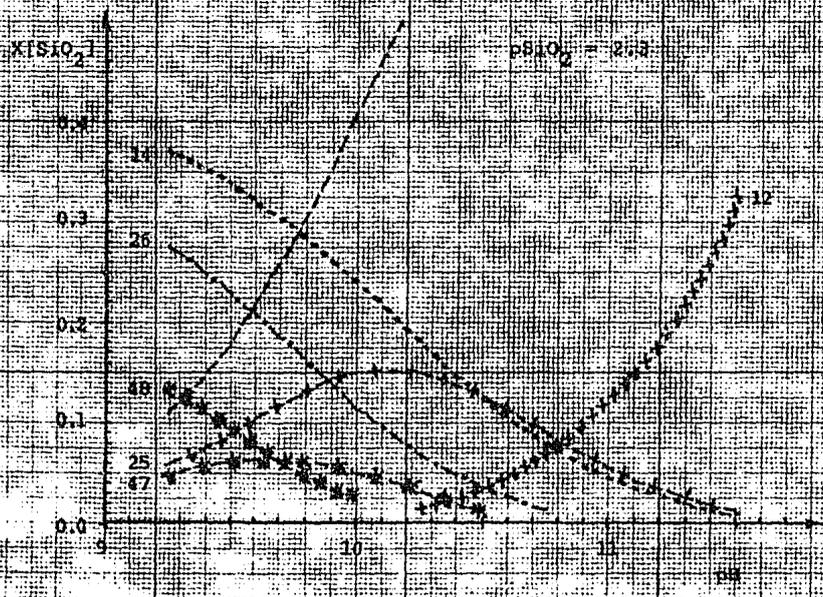
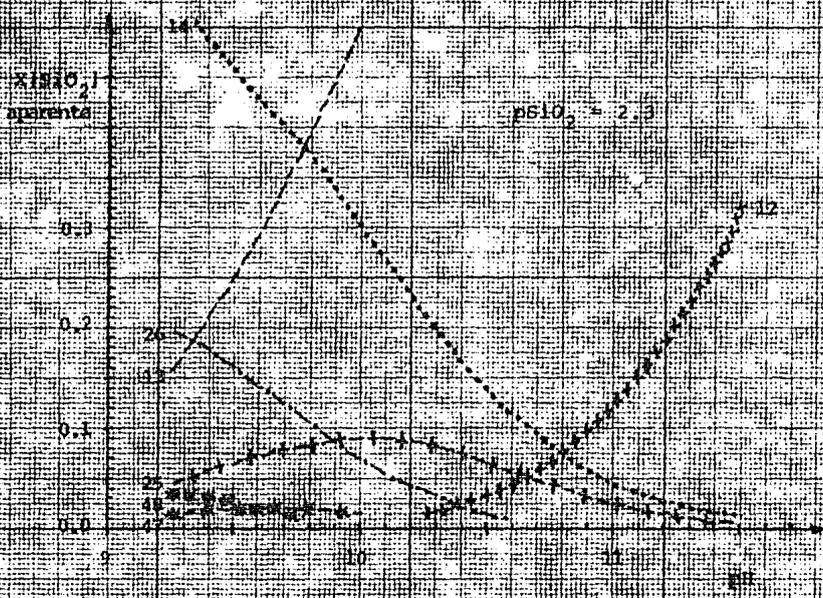
ph = 11.5

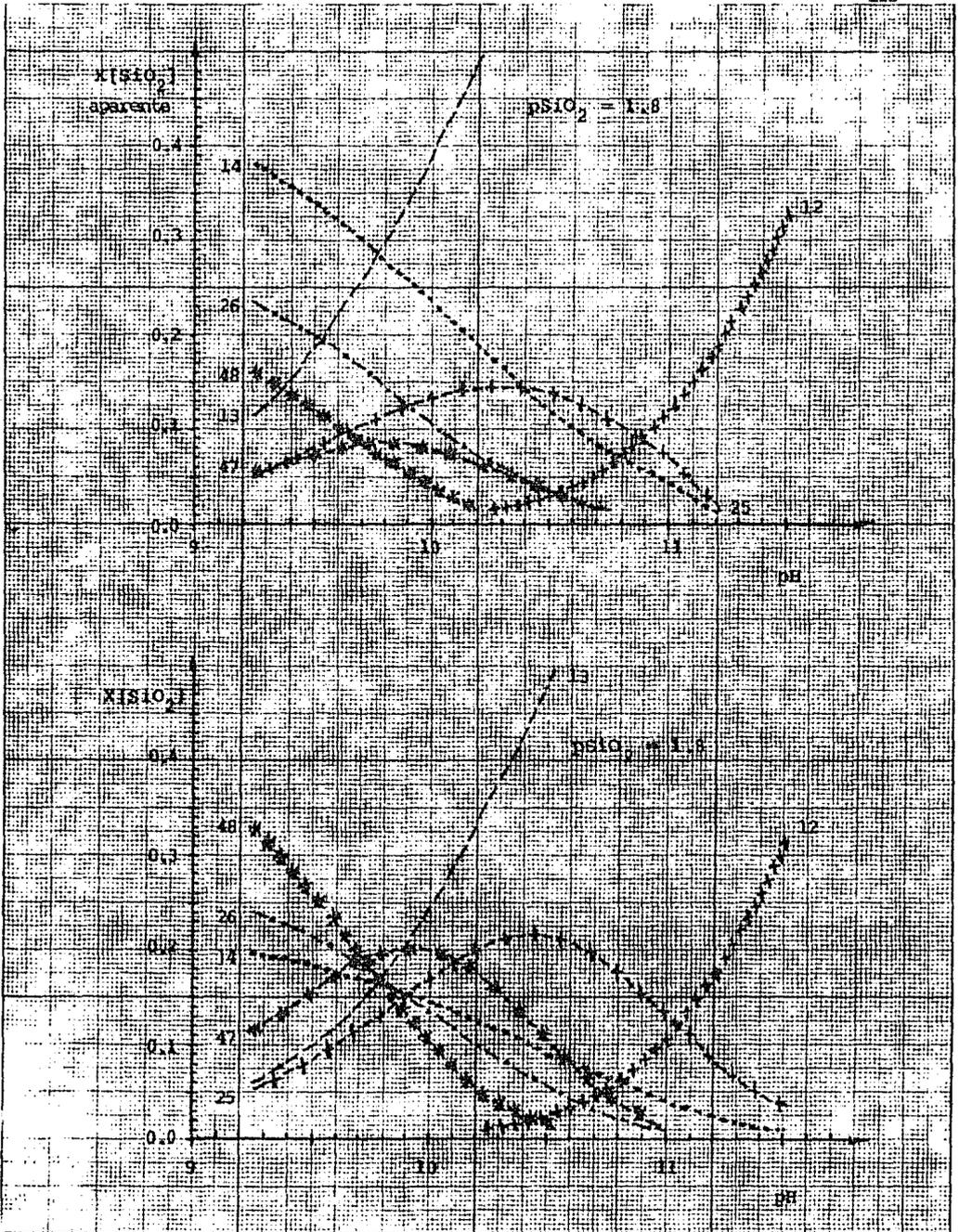


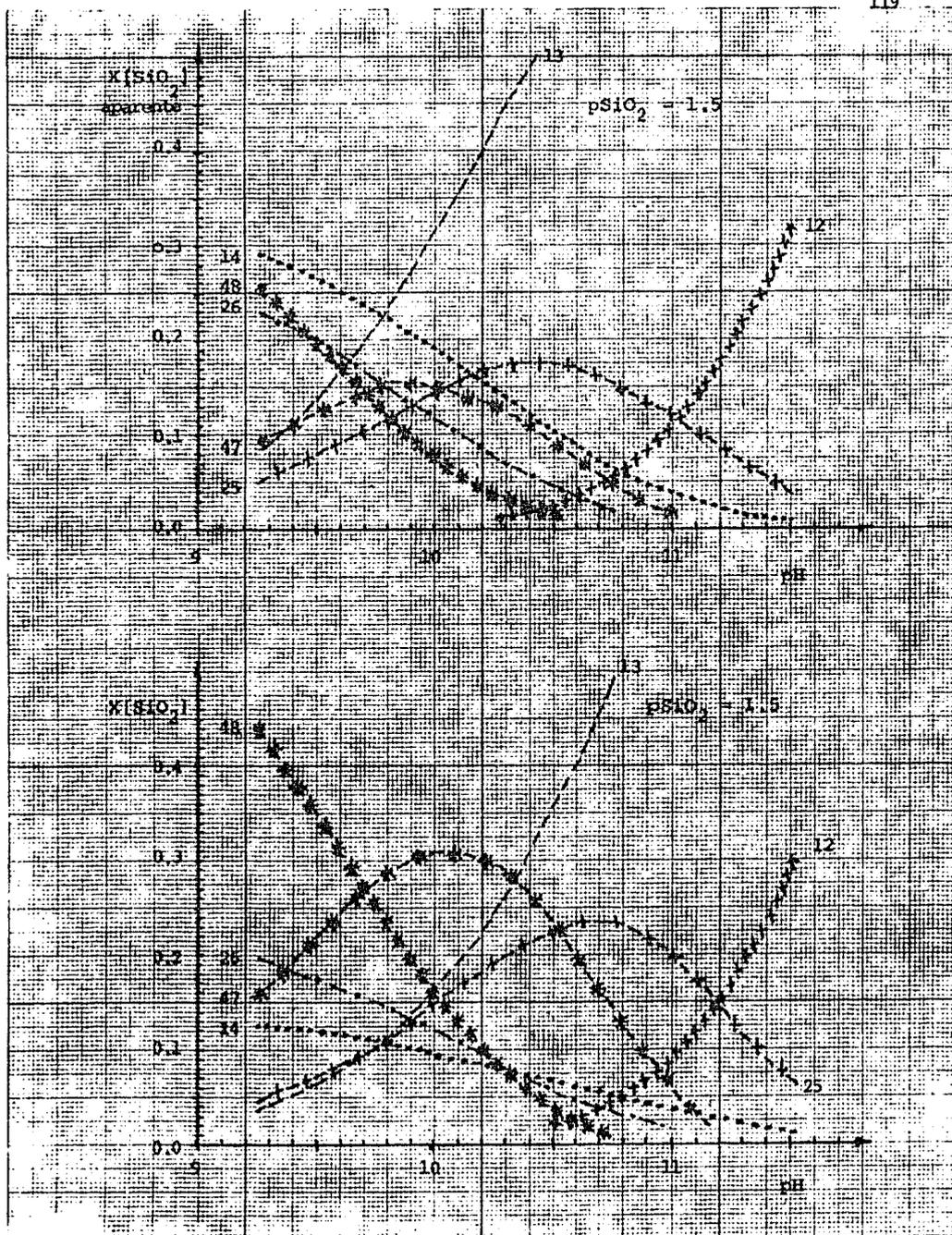
log(SiO2)

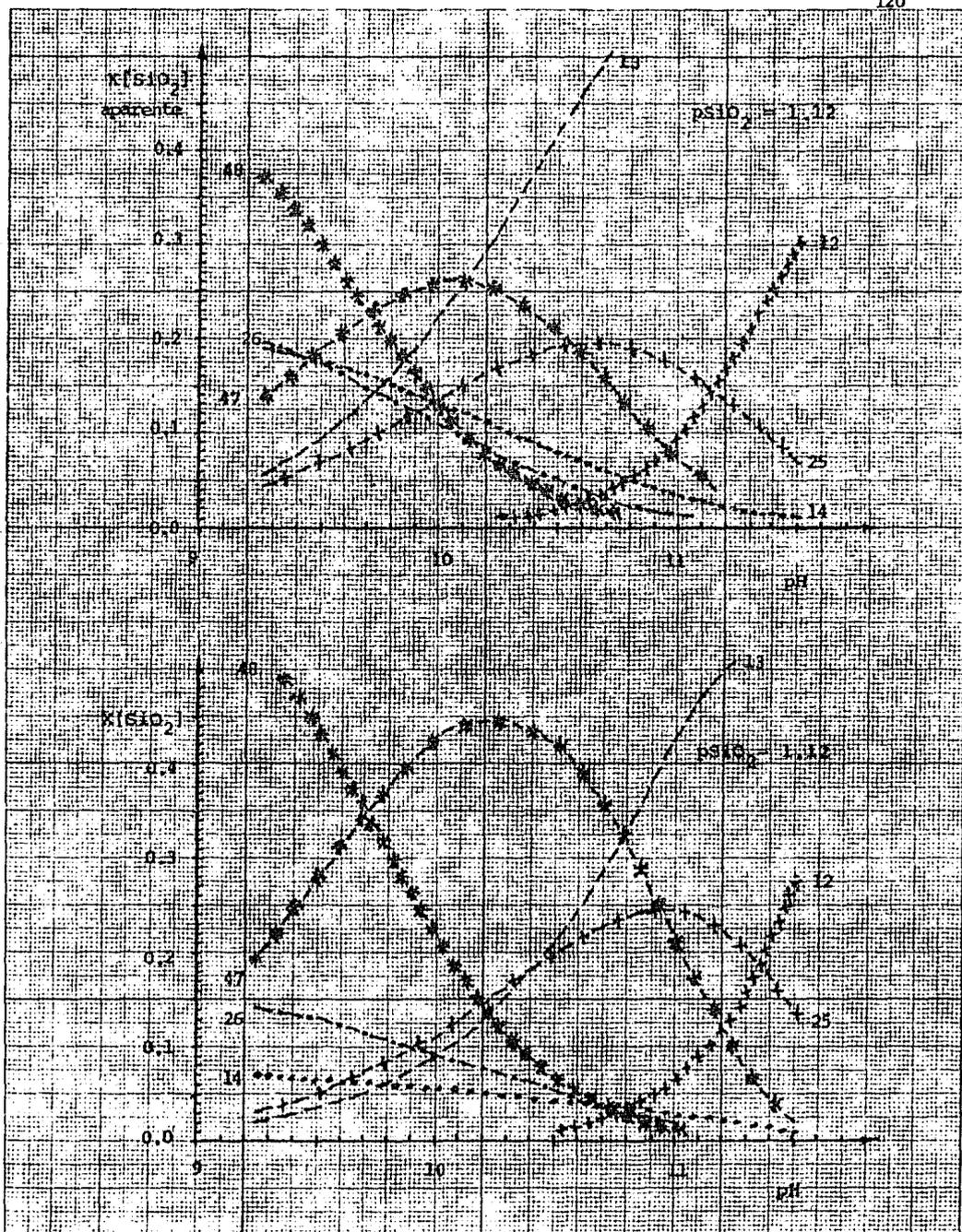


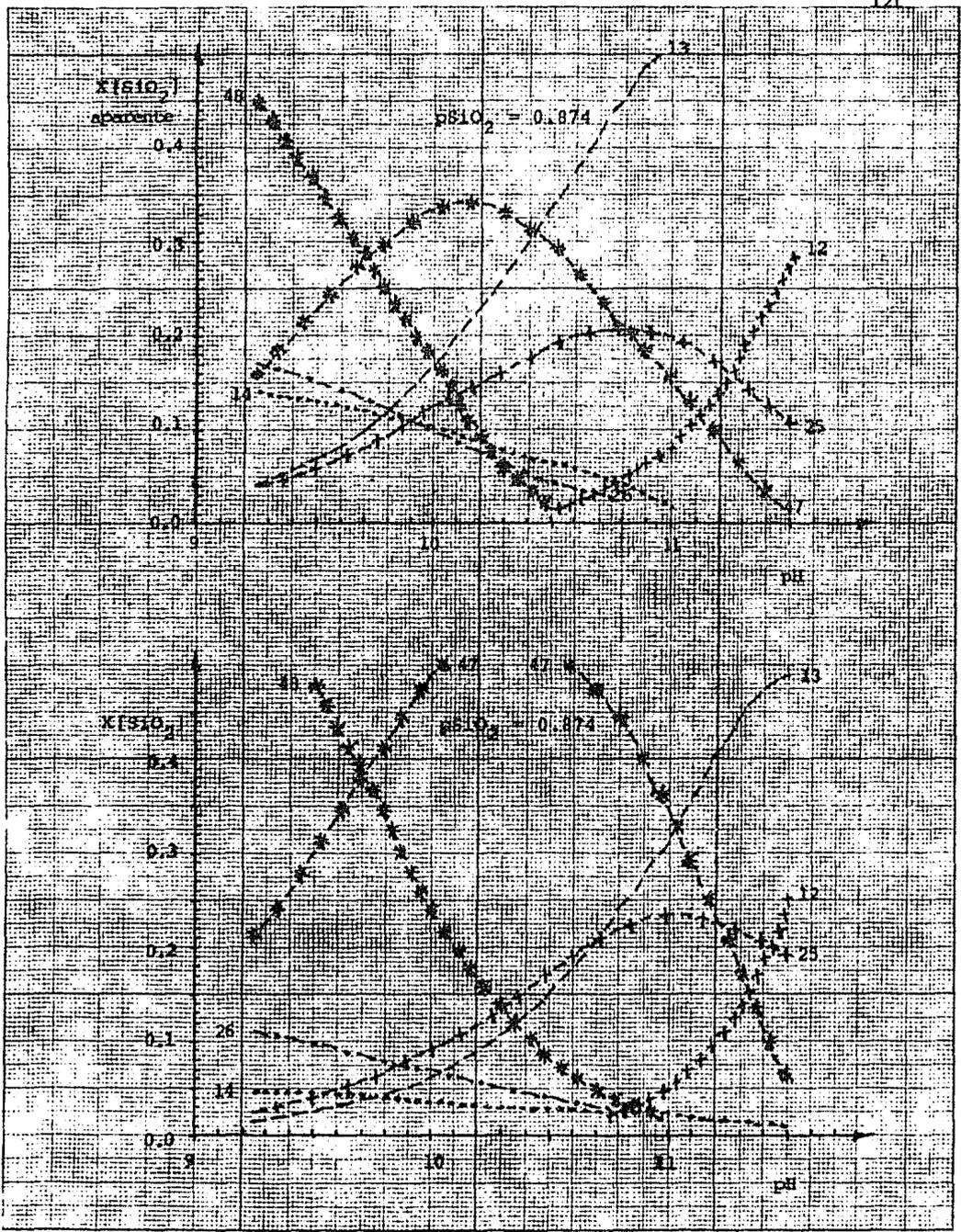


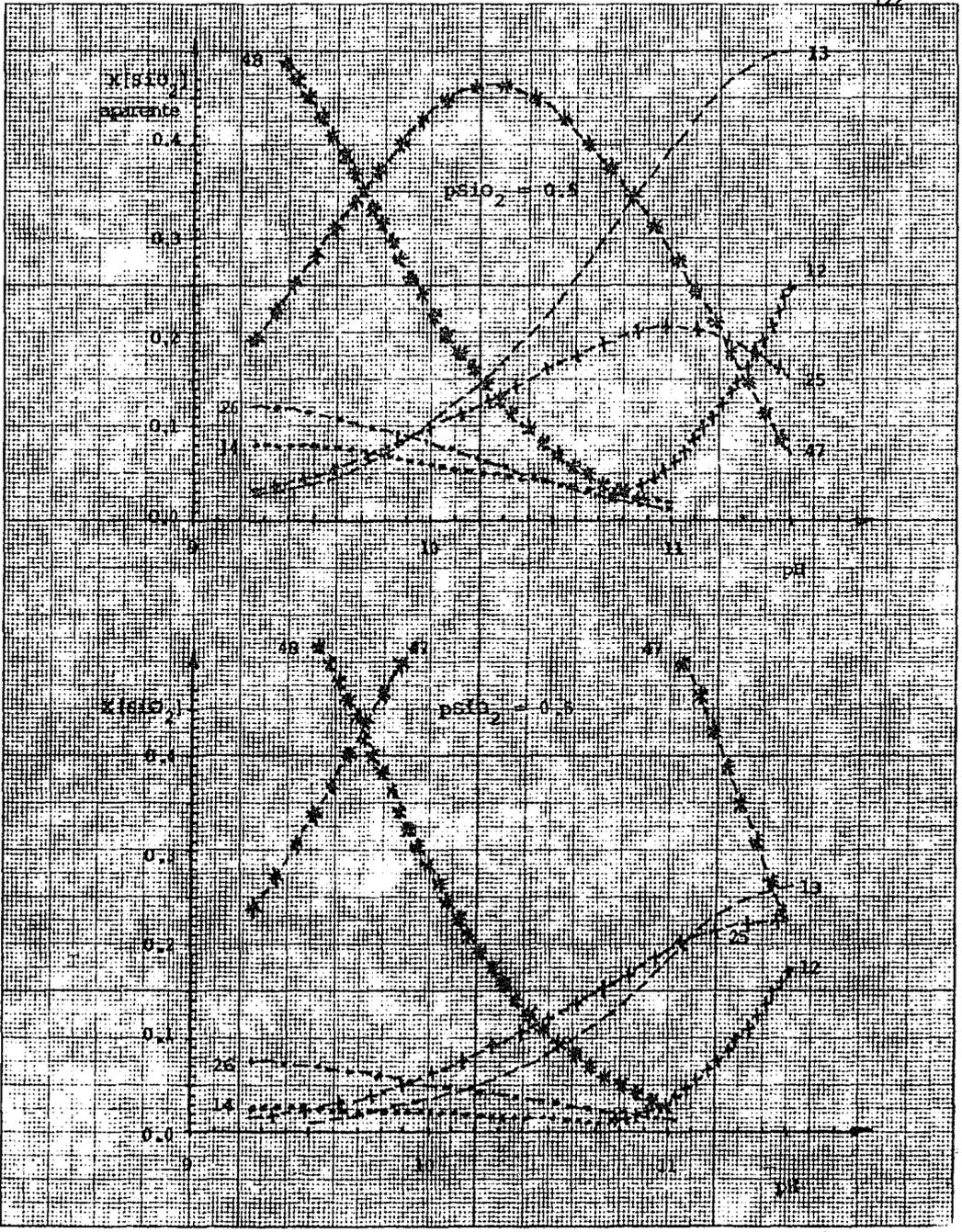












El presente trabajo se llevó a cabo en sus diferentes fases en los lugares que refiero a continuación:

fase de investigación bibliográfica:

- Biblioteca de la Facultad de Química U.N.A.M.
- Biblioteca de la E.S.I.Q.I.E. del Instituto Politécnico
- Biblioteca del Instituto Mexicano del Petróleo
- Biblioteca del Instituto de Química de la U.N.A.M.
- Biblioteca de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

fase experimental:

- F.E.S. Cuautitlán (determinación de las condiciones experimentales).
- Laboratorios Nacionales de Fomento Industrial (experimentación en sí).

fase teórica:

- Ciudad Satélite, Naucalpan, Estado de México.