

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

00577
10.
2.

REACCIONES QUIMICAS Y ELECTROQUIMICAS
EN LAS MEZCLAS CONCENTRADAS AGUA - LITINA

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el
GRADO DE MAESTRIA
En Ciencias Químicas
(QUIMICA ANALITICA)

00577
1983

presenta el
QUIMICO

GUSTAVO MARCIAL DELGADO PANIAGUA

MEXICO - 1983

TESIS CON
FALLA DE ORDEN



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.

I N D I C E

Introducción.

I. Propiedades físicas de las mezclas agua-litina.

II. Determinación de la basicidad.

II.1. Aspecto cualitativo.

II.1.1. Litina fundida.

II.1.2. Soluciones acuosas.

II.2. Actividad de las especies moleculares

II.2.1. Determinación de la actividad del agua.

II.2.2. Actividad del hidróxido de litio.

II.2.3. Actividad del óxido de litio.

II.3. Actividad de las especies iónicas.

II.3.1. Actividad del ion CH^- .

II.3.2. Actividad del ion O^{2-} .

II.3.3. Actividad del ion Li^+ .

II.4. Escalas de basicidad.

III. Determinación del potencial.

III.1. Sistemas de referencia.

III.1.1. Referencia absoluta

III.1.2. Referencia experimental

III.1.3. Relación entre la referencia absoluta y la experimental.

III.2. Representación de los equilibrios redox.

III.3. Equilibrios correspondientes al dominio de electro-actividad.

IV. Técnica experimental.

IV.1. Equipos y material

IV.2. Reactivos

IV.3. Preparación de soluciones

IV.3.1. Deshidratación del hidróxido de litio hidratado.

IV.3.2. Soluciones de LiOH.

IV.4. Electrodo.

IV.5. Trazo de las curvas I-E.

IV.5.1. Calibración del equipo.

IV.5.2. Polarografía.

IV.5.3. Voltamperometría con electrodos sólidos.

V. Resultados y discusión.

V.1. Voltametría con electrodos estacionarios y sin agitación de la disolución.

V.1.1. Electrodo de platino.

V.1.2. Electrodo de grafito.

V.2. Dominio de electroactividad.

V.2.1. Polarografía.

V.2.2. Voltamperometría con electrodo de platino.

V.2.3. Voltamperometría con electrodo de grafito.

Conclusiones.

Anexo.

Bibliografía.

I N T R O D U C C I O N

Las mezclas agua-hidróxidos alcalinos presentan gran interés como medios reaccionales para el tratamiento de minerales (concentración del mineral, elaboración y purificación del metal), en el dominio de la extracción electroquímica y en el tratamiento químico de los óxidos (precipitaciones selectivas, preparación y purificación de algunos óxidos). El interés y la utilidad que tienen estas mezclas están directamente relacionadas con su alto poder de solvatación sobre los cationes metálicos.

Las mezclas concentradas de agua-sosa y agua-potasa han sido muy utilizadas para estos fines. Recientemente han sido desarrollados varios trabajos (1,2) cuyo propósito es el estudiar las reacciones químicas y electroquímicas que se llevan a cabo en estos medios a varias temperaturas.

Las mezclas agua-litina, aunque de uso menos generalizado que las soluciones acuosas de sosa y de potasa, son también muy importantes desde el punto de vista práctico; grandes cantidades de hidróxido de litio son utilizadas en la fabricación de estereatos y otros jabones de litio que se preparan por acción de soluciones concentradas de litina sobre las grasas. Estos jabones se añaden a las grasas lubricantes para mantener la viscosidad deseada en temperaturas altas y bajas. El hidróxido de litio se usa, también, para prolongar la vida de los acumuladores eléctricos alcalinos que están constituidos por electrodos de óxido de hierro y óxido de níquel y potasa cáus-

tica como electrolito (3).

A la fecha, no se había realizado, para las mezclas agua-litina, un estudio teórico y sistemático similar al de las soluciones concentradas de agua-sosa y agua-potasa. Por tanto, el objetivo fundamental de este trabajo ha sido el determinar las propiedades de las mezclas agua-litina mediante una descripción termodinámica de estos medios que permita utilizarlos, como medios reaccionales, de una manera racional.

En una primera parte se han reunido y estudiado las características físico-químicas de las mezclas agua-litina. En esta parte se han estudiado, por un lado, la variación de las propiedades físicas útiles en electroquímica (densidad, conductividad y viscosidad) en función de la temperatura y la composición del medio; por otro lado, se han estudiado las actividades de los constituyentes a 25°C, ya que el conocimiento de las actividades de todas las especies posibles en un medio permite establecer y discutir los niveles de basicidad.

En una segunda parte se ha discutido la elección de una escala de potencial y se ha mostrado cómo establecer los diagramas potencial-basicidad a partir de los datos termoquímicos. Se han calculado los diagramas de potencial de descomposición termodinámica de los medios, a 25°C, y se les ha comparado con el dominio de electroactividad correspondiente a diferentes electrodos.

I. PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS MEZCLAS AGUA-LITINA.

En el campo de la hidrometalurgia es muy importante el conocer algunos parámetros físicos del medio reaccional, tales como: densidad, viscosidad y conductividad. Este conocimiento permite predecir cuáles son los medios favorables para la formación de suspensiones de sólidos y para facilitar el paso de corriente. En el caso de soluciones de electrolitos, y en particular de las mezclas agua-litina, es importante conocer algunas propiedades físico-químicas - como la solubilidad del electrolito y el punto de ebullición de la mezcla - en el dominio de la temperatura y composición utilizables; esto permite conocer las condiciones en las que el medio considerado se encuentra en forma homogénea líquida.

Todos los parámetros físicos se han representado en los diagramas que se muestran en las figuras 1 a 4. Estas figuras muestran diferentes curvas de variación de la temperatura en función de la composición del medio (expresada en fracción molar y porcentaje en peso del hidróxido de litio), para diferentes valores constantes del parámetro considerado.

En estos diagramas se ha representado la curva isóbara, correspondiente a una atmósfera, que indica la zona en la cual ocurre la ebullición de la mezcla. Además también se muestra la región de temperatura y composición correspondiente a la cristalización de la litina.

Estos diagramas tienen gran utilidad porque permiten: (a) tener una visión rápida y completa de todas las variaciones de los parámetros físicos considerados y establecer las condiciones de temperatura y composición del medio; (b) reagrupar los datos que se encuentran en forma dispersa en la literatura (4,5) y homogeneizar sus unidades.

Descripción e interpretación de los diagramas.-

La figura 1 muestra la variación de la temperatura, en función de la composición del medio, para valores constantes de densidad. Si se fija la composición del medio a un valor dado de fracción molar, se observa que a medida que aumenta la temperatura la densidad del medio disminuye; si por el contrario, se fija la temperatura, se puede ver que la densidad del medio aumenta con la composición.

La figura 2 muestra la variación de la temperatura en función de la composición para valores constantes de la viscosidad. Del diagrama se puede deducir que, para una concentración dada, la viscosidad del medio disminuye cuando la temperatura aumenta y, para una temperatura dada, la viscosidad aumenta con la fracción molar o por ciento en peso de hidróxido de litio (LiOH).

La figura 3 muestra la variación de la temperatura con la composición del medio para valores constantes de la conductividad. De esta figura se puede ver que, para una fracción molar dada, la conductividad aumenta con la temperatura y, para una

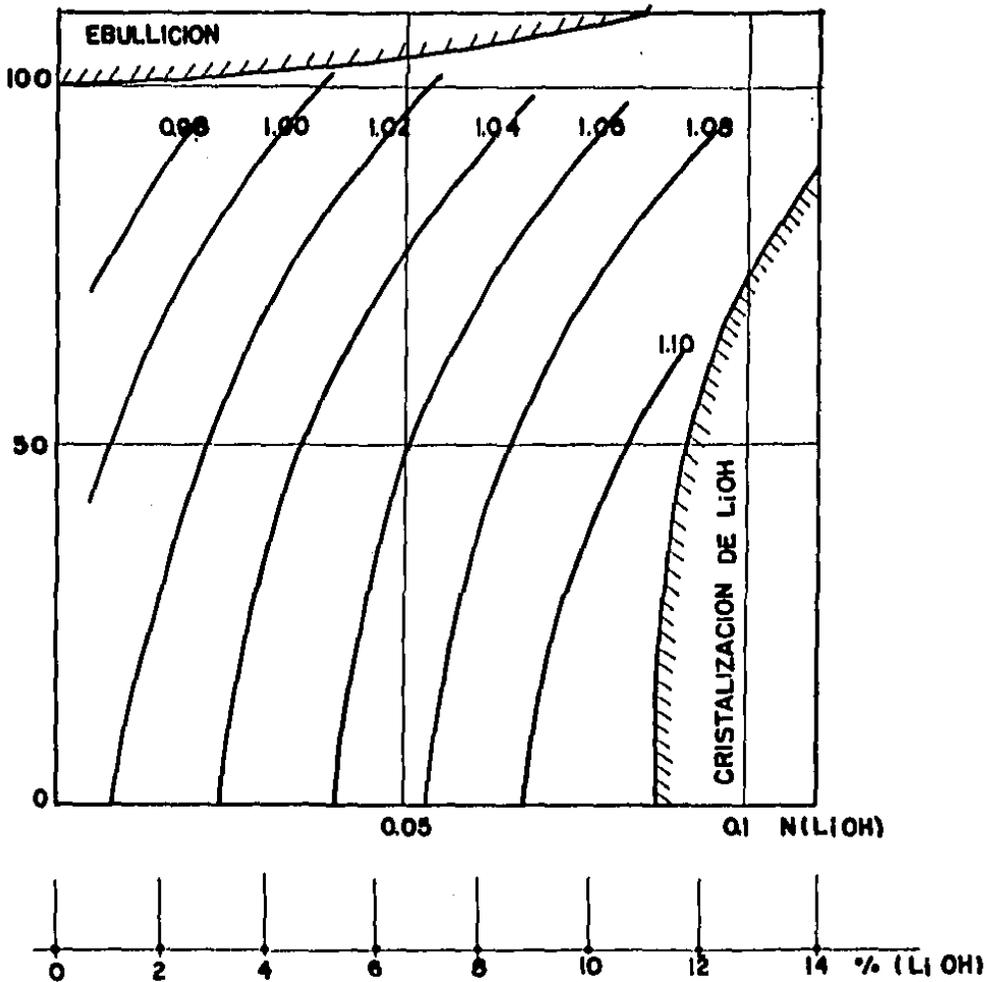


Figura 1: Variación de la densidad de las mezclas agua-litina (en g cm^{-3}) en función de la temperatura y de la composición expresada en fracción molar de LiOH ($N(\text{LiOH})$) y en por ciento en peso de LiOH ($\% \text{LiOH}$).

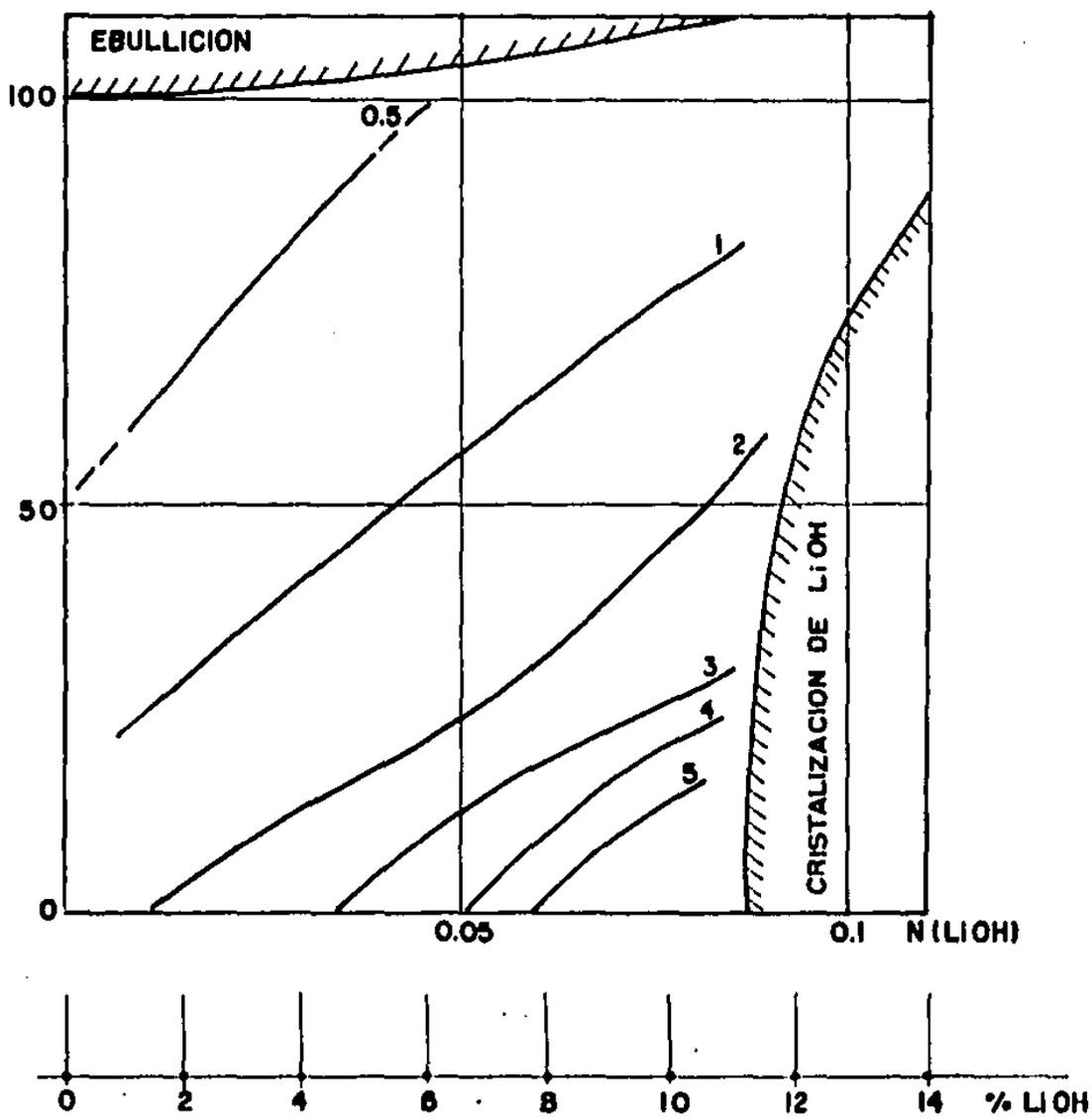


Figura 2: Variación de la viscosidad de las mezclas agua-litina (en cP) en función de la temperatura y de la composición expresada en fracción molar de LiOH ($N(\text{LiOH})$) y en por ciento en peso de LiOH ($\% \text{LiOH}$).

temperatura dada, la conductividad aumenta con la composición del medio.

La figura 4 muestra la variación de la temperatura en función de la composición del medio para valores constantes de la conductividad molar. Aquí se puede observar que, si se mantiene la fracción molar constante, la conductividad molar aumenta con la temperatura; por otra parte, para una temperatura constante la conductividad molar disminuye cuando aumenta la concentración de LiOH.

Es importante hacer notar que, para las mezclas concentradas de agua-litina, existen pocos datos en la literatura acerca de la conductividad como función de la temperatura.

. Las condiciones más favorables a emplear en electrometalurgia son el tener valores pequeños de densidad y viscosidad y alta conductividad eléctrica. El análisis de los diagramas representados en las figuras 1, 2 y 3 permite fijar estas condiciones; así, puede observarse que para obtener valores de densidad y viscosidad pequeños se necesitan bajas concentraciones de LiOH cuando se está a temperatura ambiente. Sin embargo, para aumentar la disolución de los minerales (óxidos e hidróxidos metálicos) se requiere con frecuencia el tener altas concentraciones del hidróxido alcalino y esto implica un aumento de la densidad y viscosidad del medio y una disminución de su conductividad. En tal caso, para mejorar las condiciones sobre éstos parámetros físicos los diagramas muestran que se necesita aumentar la temperatura.

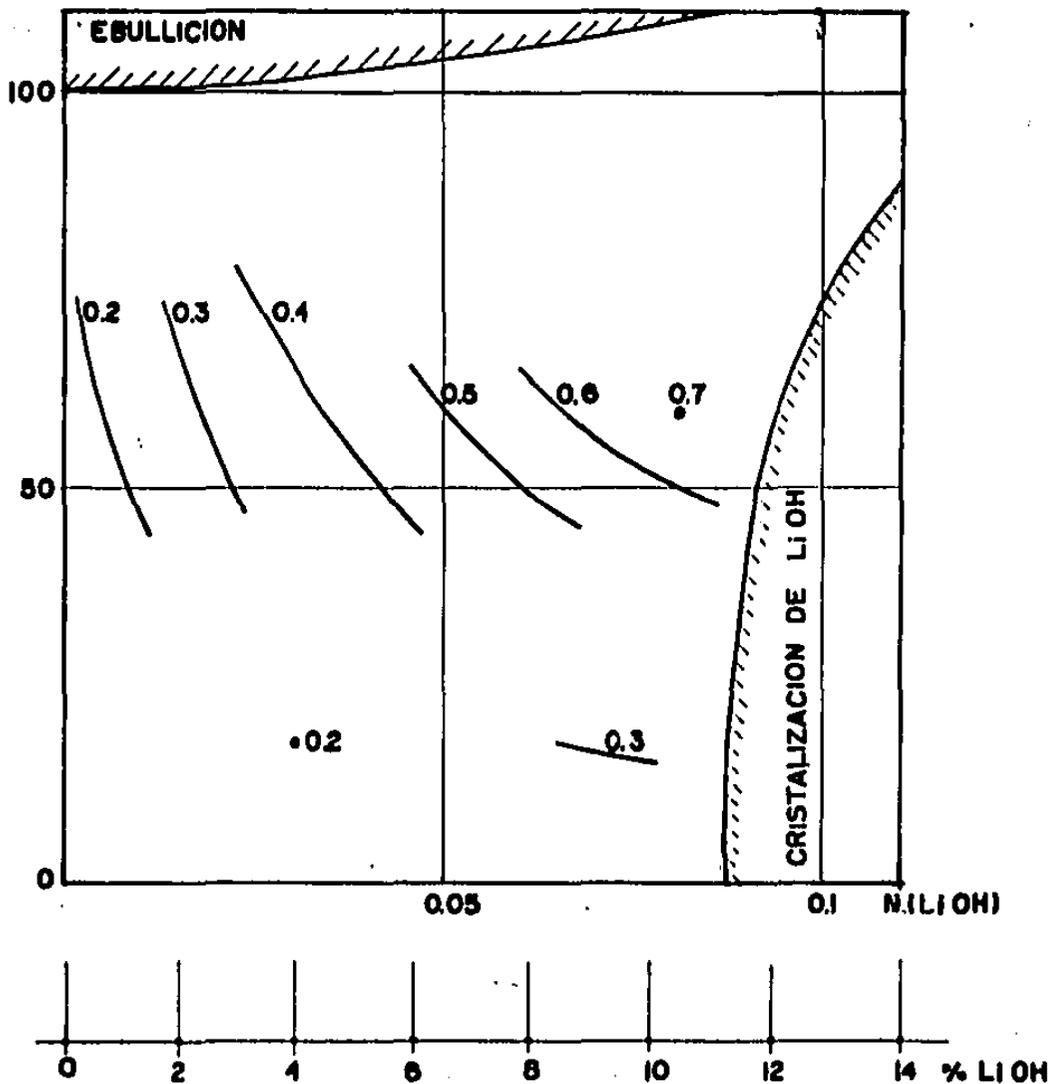


Figura 3: Variación de la conductividad eléctrica de las mezclas agua-litina (en $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) en función de la temperatura y de la composición expresada en fracción molar de LiOH ($N(\text{LiOH})$) y en por ciento en peso de litina ($\%\text{LiOH}$).

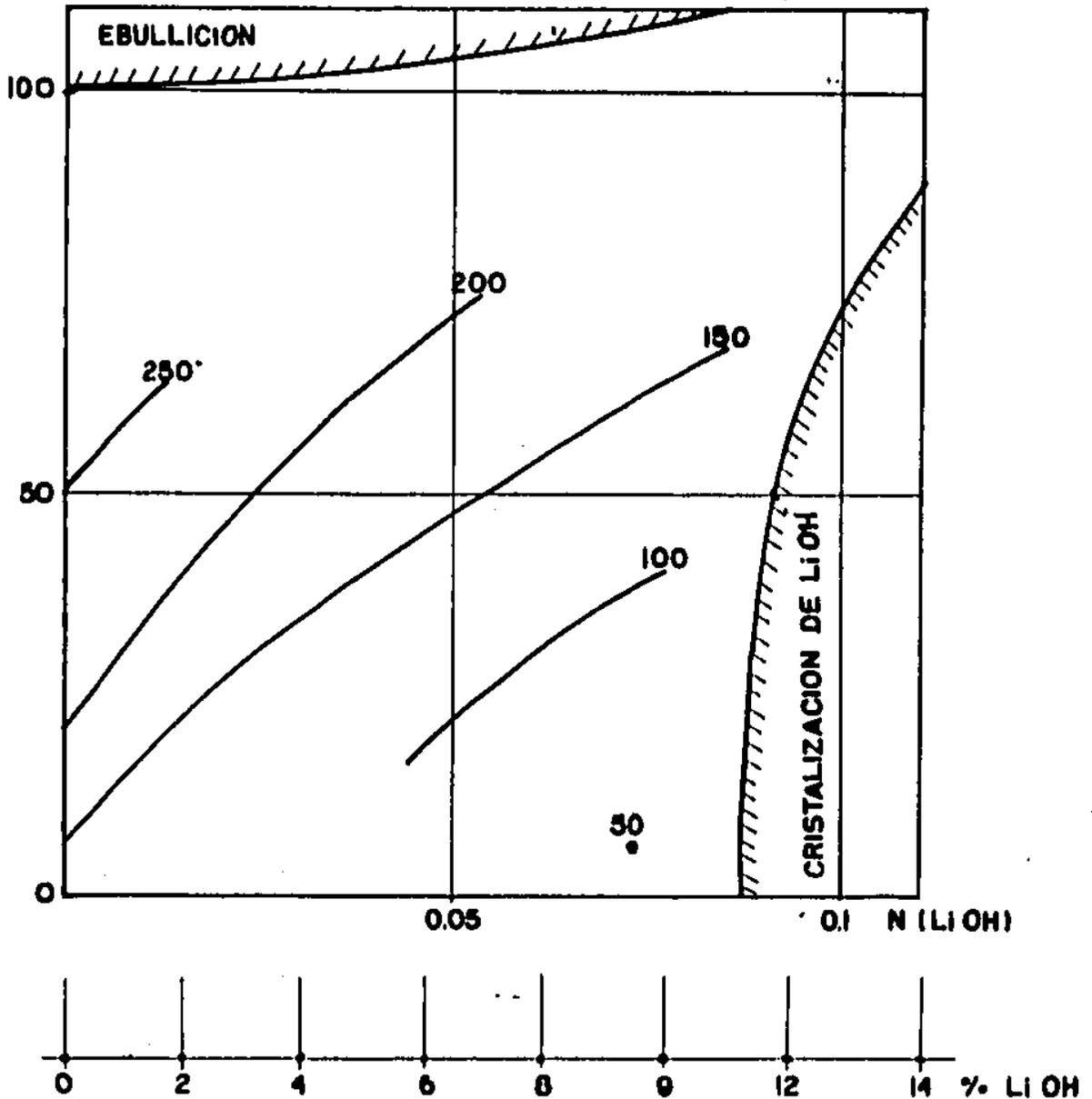


Figura 4: Variación de la conductividad molar de la mezclas agua-litina (en $\Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^2$) en función de la temperatura y de la composición expresada en fracción molar de LiOH ($N(\text{LiOH})$) y en por ciento en peso del hidróxido ($\% \text{LiOH}$).

La tabla 1, deducida de las figuras 2 y 4, permite comparar la viscosidad y la conductividad molar de dos mezclas agua-litina a dos temperaturas diferentes. Así, se puede notar que una solución acuosa de litina al 10 %, y a temperatura de 75°C, tiene la misma viscosidad y una conductividad molar mucho mayor que una solución al 1% a temperatura ambiente (25°C).

Tabla 1 : Valores de viscosidad y conductividad molar para soluciones de litina al 1 y 10 por ciento y temperaturas de 25 y 75°C.

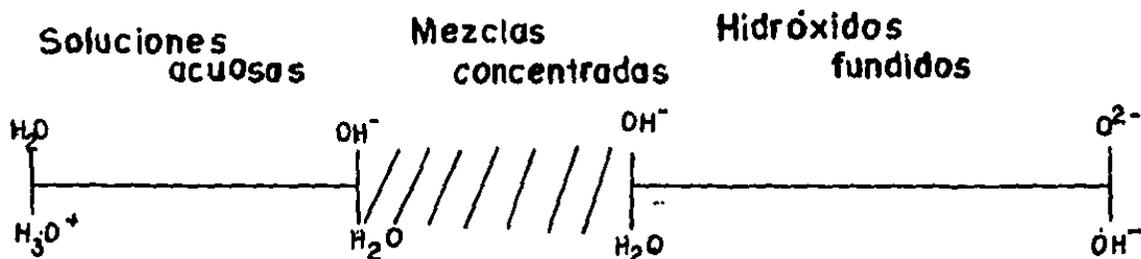
Temperatura °C Por ciento en peso		25	75
	1	Viscosidad (C.P)	1
Conductividad molar ($\Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^2$)		200	300
10	Viscosidad (C.P.)	3	1
	Conductividad molar ($\Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^2$)	75	180

II. DETERMINACION DE LA BASICIDAD.

II.1.- Aspecto cualitativo.

Las mezclas concentradas de agua-hidróxidos alcalinos pueden ser consideradas como disolventes intermediarios entre las disoluciones acuosas y los hidróxidos fundidos (6,7).

A continuación se muestran las escalas de acidez en las soluciones acuosas diluidas y en los hidróxidos fundidos y se observa que las mezclas concentradas en agua-hidróxido de litio se colocan entre estas dos escalas.

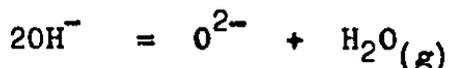


Puede notarse que el extremo básico en la escala del agua corresponde al extremo ácido en los hidróxidos fundidos.

II.1.1.- Litina Fundida.-

Cuando el hidróxido de litio se funde se disocia completamente en sus iones Li^+ y OH^- (6,7), y la especie OH^- sufre una

autodisociación



caracterizada por una constante de equilibrio que puede expresarse por:

$$K = \frac{a(\text{O}^{2-}) \cdot P(\text{H}_2\text{O})}{a^2(\text{OH}^-)}$$

en la que $a(\text{O}^{2-})$ y $a(\text{OH}^-)$ representan las actividades de las especies O^{2-} y OH^- , respectivamente, mientras que $P(\text{H}_2\text{O})$ corresponde a la presión parcial de vapor de agua en equilibrio con el líquido.

De acuerdo con el concepto de oxobasicidad de Lux 8 y Flood 9, es posible definir una escala de basicidad en la cual una oxobase es una especie donadora de la partícula O^{2-} , mientras que un oxoácido es un aceptor de dicha partícula. En estas condiciones es posible considerar, como medida de la oxobasicidad, una escala de $p_a(\text{O}^{2-})$ ($-\log a(\text{O}^{2-})$) cuyo estado estándar corresponda a una concentración de O^{2-} igual a 1 mol.Kg^{-1} .

Si se considera que en estos medios la especie Li^+ no tiene propiedades ácido-básicas y que su actividad es constante, se deduce que la actividad del óxido de litio (Li_2O) dependerá únicamente de la especie O^{2-} . Por tanto es posible expresar la oxobasicidad por el cologaritmo de la actividad de la especie Li_2O ($p_a(\text{Li}_2\text{O})$), considerando como estado estandar el compuesto Li_2O puro.

En igual forma, se puede también expresar la oxoacidez por medio de la actividad del agua y definir una escala de $\text{pa}(\text{H}_2\text{O})$; esta especie, por analogía con la autodisociación del agua, puede ser considerada como el protón solvatado por los iones OH^- .

De lo anterior se puede concluir que las especies que dan una idea sobre la ácidobasicidad del medio, en el hidróxido de litio fundido, son O^{2-} , Li_2O y H_2O .

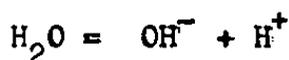
II.1.2.- Soluciones acuosas.-

Es bien conocido que en las soluciones acuosas diluidas, el disolvente agua se autodisocia en la siguiente forma



y que la ácidobasicidad del medio puede ser medida por medio de las actividades de H^+ y OH^- .

En las mezclas concentradas agua-litina se encuentran grandes cantidades de las especies H_2O y OH^- . Si se considera el equilibrio:



se observa que estos medios son tampones de acidez debido a que la variación de la actividad del ion H^+ es pequeña. Teóricamente esta acidez podría medirse en base al concepto de Bronsted (intercambio de H^+) o de Lux y Flood (intercambio de O^{2-}).

Por otro lado, si se quiere elegir la escala que represen-

te en forma más adecuada la basicidad del medio, es necesario estudiar la actividad de todas las especies presentes. Posteriormente se discutirá más detalladamente la selección de esta escala.

II.2.- Actividad de las especies moleculares.-

II.2.1. - Determinación de la actividad del agua.-

Para determinar la actividad del agua en las mezclas agua-litina se recurrió al valor del coeficiente osmótico práctico encontrado en la literatura (10). Este coeficiente osmótico práctico ϕ se define en términos de la energía libre molal parcial del disolvente (11) :

$$\bar{G}_{H_2O} = \bar{G}_{H_2O}^0 - \phi \nu m / 55.51 \quad (2)$$

en donde \bar{G}_{H_2O} es la energía libre molal parcial y $\bar{G}_{H_2O}^0$ es la energía libre en un estado estándar correspondiente al agua pura; ϕ es el coeficiente osmótico práctico, ν el número de iones en que se disocia el electrolito, 55.51 es la concentración en mol Kg^{-1} del disolvente agua, m es la concentración de LiOH en mol Kg^{-1} , R la constante de los gases ideales y T la temperatura en grados Kelvin.

Por otro lado, la energía libre del agua \bar{G}_{H_2O} se relaciona con su actividad, $a(H_2O)$, en la siguiente forma:

$$\bar{G}_{H_2O} = \bar{G}_{H_2O}^0 + RT \ln a(H_2O) \quad (3)$$

donde $a(H_2O) = \frac{P(H_2O)}{P^0}$, es decir la presión de vapor relativa.

$P(H_2O)$ es la presión de vapor de agua a la composición de la mezcla y P^0 la presión de vapor correspondiente a la del agua pura, cuyo valor es 23.753 mm Hg a 25°C.

A partir de las ecuaciones (2) y (3) se obtiene la relación entre la presión de vapor de agua $P(H_2O)$ y el coeficiente osmótico práctico ϕ , que se expresa por:

$$\log a(H_2O) = \log \frac{P(H_2O)}{P^0} = - 0.007824 \nu m \phi \quad (4)$$

En la tabla número 2 se resumen valores del coeficiente osmótico encontrados en la literatura para diversas concentraciones (hasta una concentración igual a 4 mol Kg⁻¹). La representación gráfica de $\log P(H_2O)$ en función de m (fig.5) permite obtener, por extrapolación, los valores de ϕ para concentraciones mayores, hasta la saturación. Los valores así obtenidos se encuentran también en esta tabla.

II.2.2.- Actividad del hidróxido de litio.-

La actividad de la especie LiOH ($a(LiOH)$) se puede calcular integrando la ecuación de Gibbs-Duhem, que se expresa como:

$$N(H_2O) dG(H_2O) + N(LiOH) dG(LiOH) = 0$$

donde $N(H_2O)$ y $N(LiOH)$ son las fracciones molares del agua y del hidróxido de litio, respectivamente. Esta ecuación puede también escribirse de la siguiente forma :

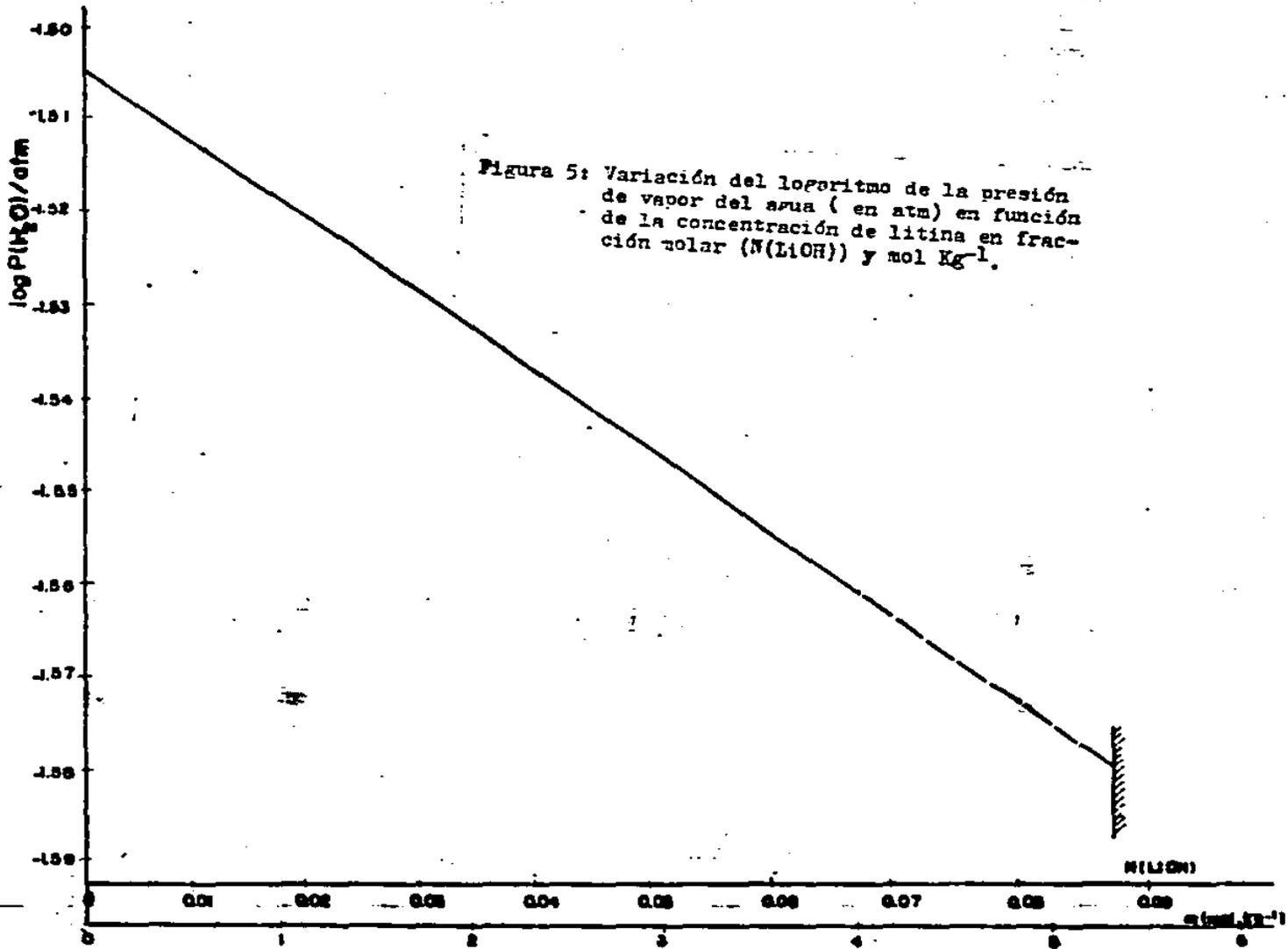


Figura 5: Variación del logaritmo de la presión de vapor del agua (en atm) en función de la concentración de litina en fracción molar ($N(\text{LiOH})$) y mol Kg^{-1} .

Tabla 2: Valores de $(N(\text{LiOH}) - 1)/N(\text{LiOH})$ ($N(\text{LiOH}) =$ fracción molar de litina), del coeficiente osmótico práctico (ϕ) y del cologaritmo de la presión de vapor del agua (en atm) para diferentes concentraciones de litina expresadas en mol Kg^{-1} .

$m/\text{mol Kg}^{-1}$	$\frac{N(\text{LiOH}) - 1}{N(\text{LiOH})}$	ϕ	$\log P(\text{H}_2\text{O})$
0.1	- 555.5560	0.894	-1.5065
0.2	-277. 7780	0.889	-1.5079
0.3	- 185.1852	0.881	-1.5092
0.4	- 138.8889	0.874	-1.5106
0.5	- 111.1111	0.870	-1.5119
0.6	- 92.5926	0.865	-1.5132
0.7	- 79.3651	0.862	-1.5145
0.8	- 69.4444	0.860	-1.5159
0.9	- 61.7284	0.858	-1.5172
1.0	- 55.5556	0.857	-1.5185
1.2	- 46.2963	0.861	-1.5213
1.4	- 39.6825	0.864	-1.5240
1.6	- 34.7222	0.868	-1.5268
1.8	- 30.8642	0.871	-1.5296
2.0	- 27.7778	0.874	-1.5324
2.5	- 22.2222	0.881	-1.5396
3.0	- 18.5185	0.885	-1.5466
3.5	- 15.8730	0.888	-1.5537
4.0	- 13.8889	0.891	-1.5609
4.5	- 12.3457	0.893	-1.5680
5.0	- 11.1111	0.894	-1.5750
5.34	- 10.4037	0.895	-1.5800

$$N(\text{H}_2\text{O}) \, d\log a(\text{H}_2\text{O}) + N(\text{LiOH}) \, d\log a(\text{LiOH}) = 0 \quad (5)$$

$$\text{con } N(\text{H}_2\text{O}) + N(\text{LiOH}) = 1$$

Si se escoge como estado estándar a la solución acuosa saturada de LiOH y como estado de referencia el compuesto puro (LiOH puro), y se integra la ecuación (5) se tiene la relación:

$$\log a(\text{LiOH}) = \int_{N_s}^{N_1} \frac{1 - N(\text{LiOH})}{N(\text{LiOH})} \, d\log P(\text{H}_2\text{O}) \quad (6)$$

en la cual N_1 y N_s representan las fracciones molares del hidróxido de litio, a la composición considerada y en la solución saturada, respectivamente.

La razón por la cual se ha escogido la solución saturada como estado estándar es porque se trata de un estado bien definido a cualquier temperatura.

Si se representan gráficamente los valores $(1 - N(\text{LiOH}))/N(\text{LiOH})$ en función de $\log P(\text{H}_2\text{O})$ (datos que se encuentran en la tabla 2), se obtiene una curva a partir de la cual es posible determinar $\log a(\text{LiOH})$, para una composición dada de la mezcla agua-litina, mediante la medida del área bajo la curva entre los límites N_s y N_1 (fig.6). Los valores de la actividad de LiOH, así obtenidos, se encuentran en la tabla 3.

En la figura 7 se muestra la variación del cologaritmo de la actividad de LiOH ($\log a(\text{LiOH})$) en función de la concentración de la mezcla expresada en mol Kg^{-1} .

Figura 6: Dependência de $(N(\text{LiOH})-1)/N(\text{LiOH})$ (N(LiOH) é a fração molar de LiOH) em função de $\log P(\text{H}_2\text{O})$ de 10 a 150 de vapor d'água (em atm).

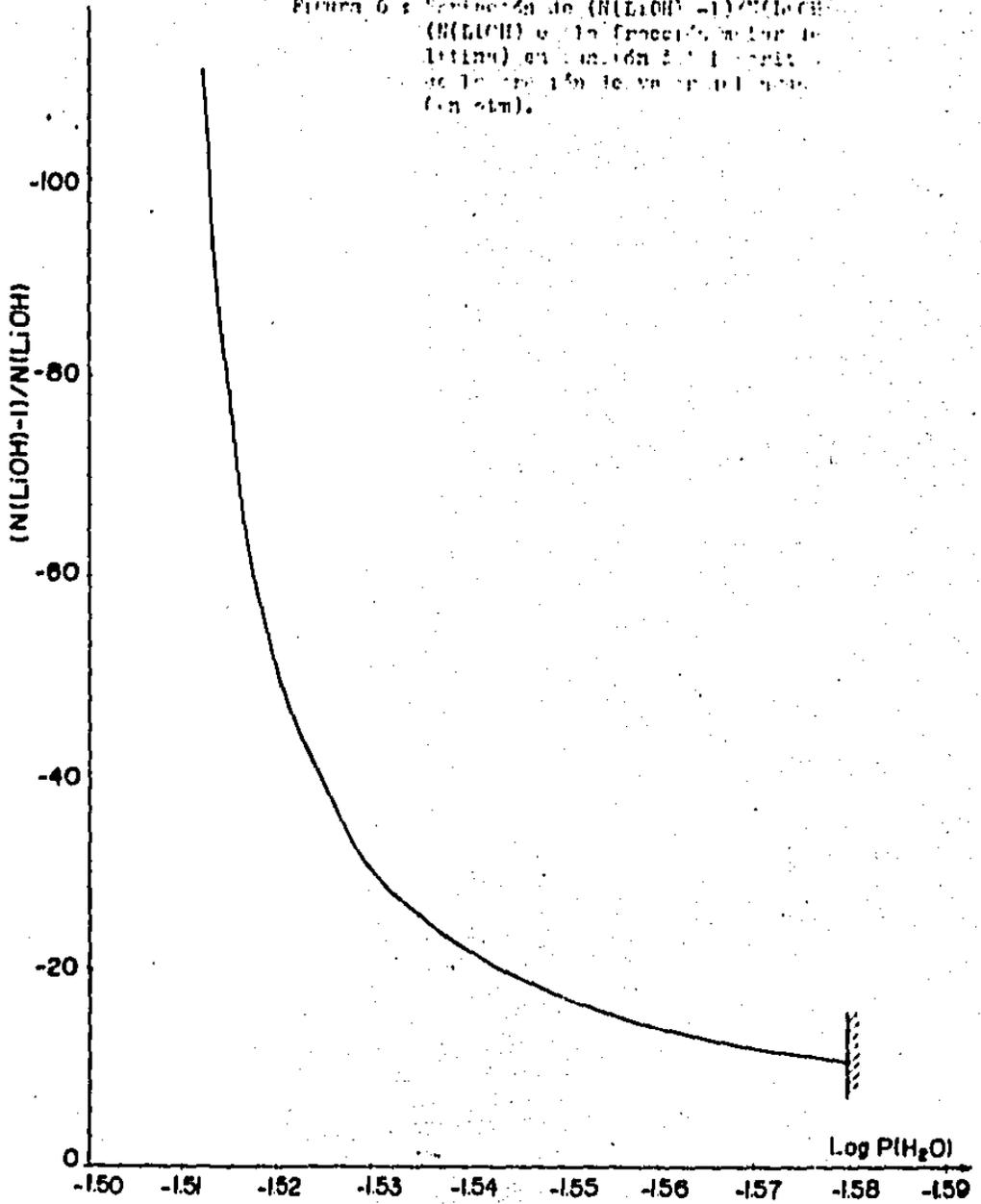


Tabla 3: Valores de las actividades de la litina, $a'(LiOH)$ y $a(LiOH)$ (ver texto) y su razón, k , para diferentes concentraciones (en mol Kg⁻¹).

$m/mol\ Kg^{-1}$	$a'(LiOH)$	$a(LiOH)$	K
0.1	0.0052	0.00079	6.56
0.2	0.0176	0.0030	5.80
0.3	0.0355	0.0061	5.85
0.4	0.0582	0.0102	5.69
0.5	0.0850	0.0149	5.71
0.6	0.1153	0.0202	5.71
0.7	0.1498	0.0261	5.74
0.8	0.1873	0.0332	5.64
0.9	0.2292	0.0404	5.68
1.0	0.2735	0.0481	5.68
1.2	0.3775	0.0668	5.65
1.4	0.4959	0.0873	5.68
1.6	0.6298	0.1110	5.68
1.8	0.7748	0.1371	5.65
2.0	0.9409	0.1656	5.68
2.5	1.4102	0.2507	5.63
3.0	1.9628	0.3481	5.64
3.5	2.5921	0.4611	5.62
4.0	3.2979	0.5902	5.59
4.5	4.0804	0.7313	5.58
5.0	4.9729	0.8835	5.63
5.34	5.6169	1.0000	5.62

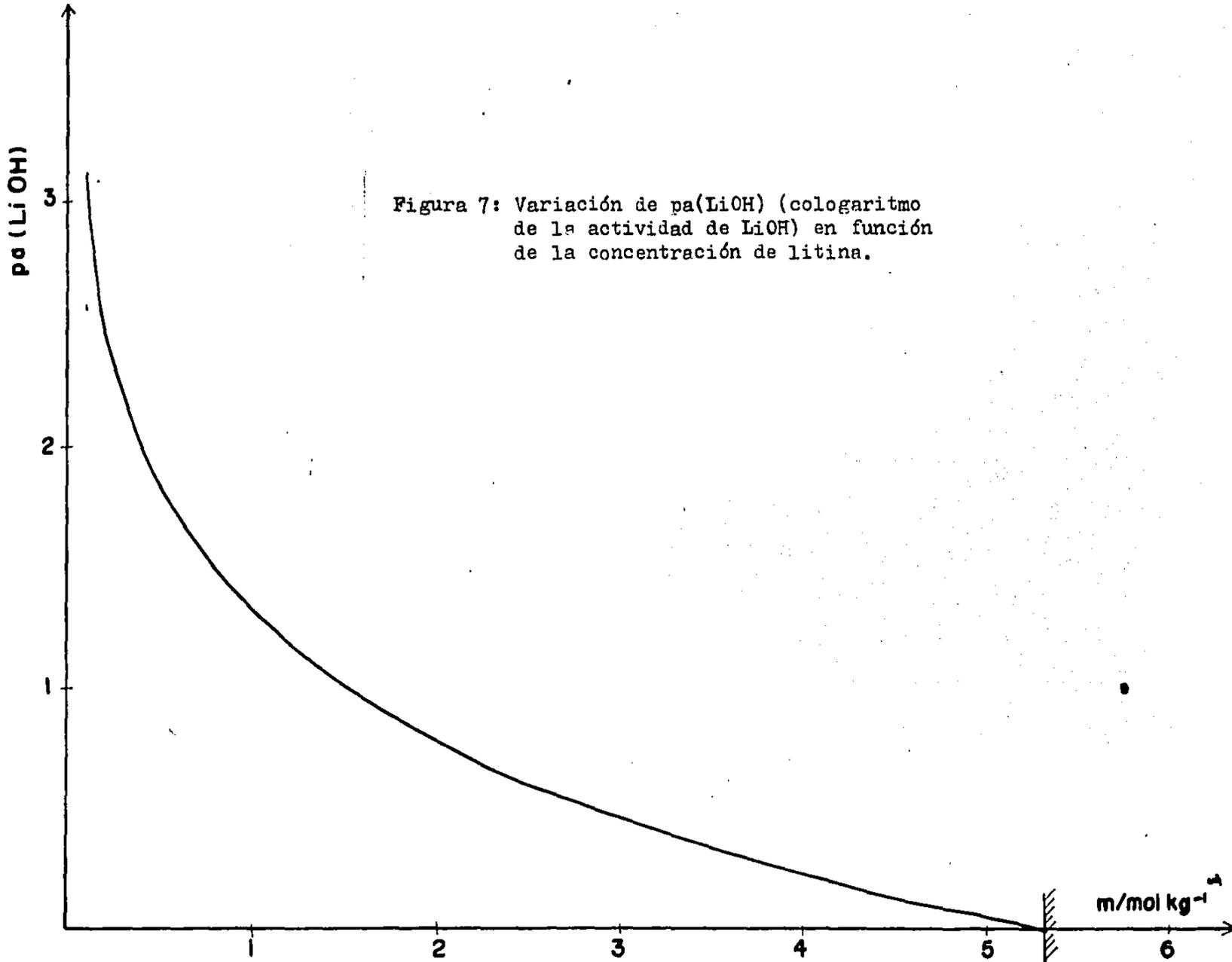


Figura 7: Variación de $p_a(\text{LiOH})$ (cologaritmo de la actividad de LiOH) en función de la concentración de litina.

Por otra parte, para definir las actividades de los solutos en soluciones diluidas ($a'(\text{LiOH})$), muchos autores seleccionan a la solución infinitamente diluida como estado de referencia y la concentración a la cual la actividad es la unidad (fig.8) como estado estándar.

En la literatura (10) se encuentran los valores del coeficiente de actividad promedio (γ_{\pm}), a partir de los cuales se han obtenido los valores de la actividad de LiOH, $a'(\text{LiOH})$ (tabla 3). Estos valores de γ_{\pm} fueron obtenidos a partir de medidas de f.e.m.

El cálculo de $a'(\text{LiOH})$ se obtiene a partir de la siguiente expresión :

$$a'(\text{LiOH}) = a(\text{Li}^+) \cdot a(\text{OH}^-) = \gamma_{\pm}^2 m^2$$

Relación entre $a'(\text{LiOH})$ y $a(\text{LiOH})$.-

Se puede demostrar que, tanto para valores experimentales como por el cálculo termodinámico, la razón entre $a'(\text{LiOH})$ y $a(\text{LiOH})$ es constante.

Sea el equilibrio de disociación:



caracterizado por una constante k que se expresa como sigue:

$$k = \frac{a(\text{Li}^+) \cdot a(\text{OH}^-)}{a(\text{LiOH})}$$

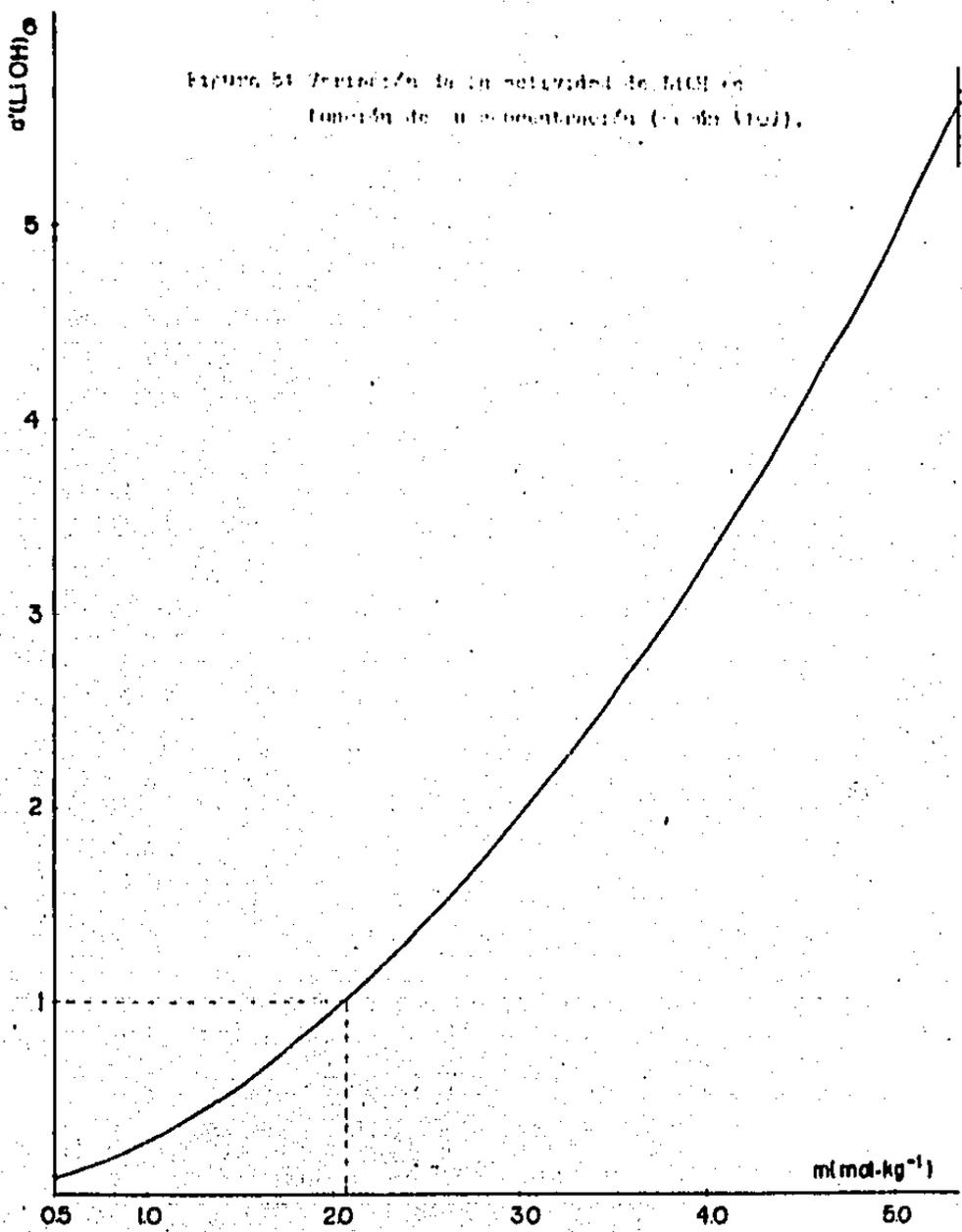


Figura 51 Variación de la actividad de HCl en función de su concentración (verán 1921).

$$k = \frac{a'(\text{LiOH})}{a(\text{LiOH})}$$

Se calculó la relación entre $a'(\text{LiOH})$ y $a(\text{LiOH})$ para diversas composiciones comprendidas entre 0.1 mol Kg^{-1} y la saturación los valores que se obtuvieron fueron casi constantes, en esta forma se puede atribuir a k el siguiente valor promedio:

$$k = 5.7 \pm 0.1$$

El valor de k también puede calcularse a partir de las energías libres de formación estándar de las especies involucradas en el equilibrio (7):

$$\log k = \frac{-\Delta G^{\circ}}{RT \ln 10}$$

$$\text{con } \Delta G^{\circ} = G_{\text{Li}^+}^{\circ} + G_{\text{OH}^-}^{\circ} - G_{\text{LiOH}}^{\circ}$$

Los valores de G° se encuentran en la tabla 4. El valor de k que se obtiene en esta forma es igual a 118.

Como puede observarse, el valor de k obtenido a partir de los valores experimentales de $a'(\text{LiOH})$ y $a(\text{LiOH})$ es constante pero difiere del valor calculado a partir de las energías libres estándar de las especies Li^+ , OH^- y LiOH . Esta diferencia, que también se ha observado en el caso de las soluciones concentradas agua-potasa (1), se puede atribuir a la imprecisión en la determinación de las energías libres estándar de los iones. En lo que respecta al valor de $G_{\text{OH}^-}^{\circ}$ (-157 410 J) se utilizó con

Tabla 4: Energías libres estándar de formación de las diferentes especies que intervienen en los equilibrios considerados a 25°C.

	$H_2O(g)$	LiOH	Li_2O	OH^-	Li^+	HgO	Li(Hg)
G° (KJ)	-228.589	-438.902	-561.911	-157.410	-285.667	-58.555	-81.416

éxito en el caso de las mezclas agua-sosa (1) y puede por tanto considerarse como válido; por otra parte, puede decirse que en general la energía libre de las moléculas, y en particular el valor de G_{LiOH}° (-438 902 J), se determinan con mayor precisión. Es entonces factible el suponer que las diferencias en el valor de k provengan de una imprecisión en el valor de G_{Li}° encontrado en la literatura. De esta forma, si en lugar de tomar el dato bibliográfico de -70.220 Kcal (12) se considera una valor de -68.276 Kcal se obtiene un valor de $K = 5.71$. En la literatura sólo se encuentra el valor de G_{Li}° indicado anteriormente; sin embargo el valor de -68.276 Kcal calculado a partir de k puede ser considerado como un dato confiable sobre todo si se considera que, usualmente, las determinaciones de las energías libres de los iones pueden ser muy imprecisas y llevar a errores a veces mayores que 2 Kilocalorías.

II 2.3.- Actividad de óxido de litio.-

Para calcular la actividad de Li_2O se puede partir de la constante $K(\text{LiOH})$ del equilibrio siguiente:



donde

$$K(\text{LiOH}) = \frac{P(\text{H}_2\text{O}) \cdot a(\text{Li}_2\text{O})}{a^2(\text{LiOH})} \quad (9)$$

La constante $K(\text{LiOH})$ puede calcularse a partir de las energías libres de las especies involucradas en el equilibrio (8):

$$pK(\text{LiOH}) = \frac{G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + G_{\text{Li}_2\text{O}}^{\circ} - G_{\text{LiOH}}^{\circ}}{RT \ln 10} \quad (10)$$

De la relación (9) se obtiene

$$p_a(\text{Li}_2\text{O}) = pK(\text{LiOH}) + \log P(\text{H}_2\text{O}) + 2p_a(\text{LiOH})$$

Si se conocen los valores de $pK(\text{LiOH})$ (calculado a partir de la ecuación (10)), $\log P(\text{H}_2\text{O})$ y $p_a(\text{LiOH})$, es posible determinar el cologaritmo de la actividad de Li_2O . Los valores de $p_a(\text{Li}_2\text{O})$, calculados en esta forma, se encuentran en la tabla 5.

La figura 9 muestra la variación de $p_a(\text{Li}_2\text{O})$ en función de la concentración en mol Kg^{-1} .

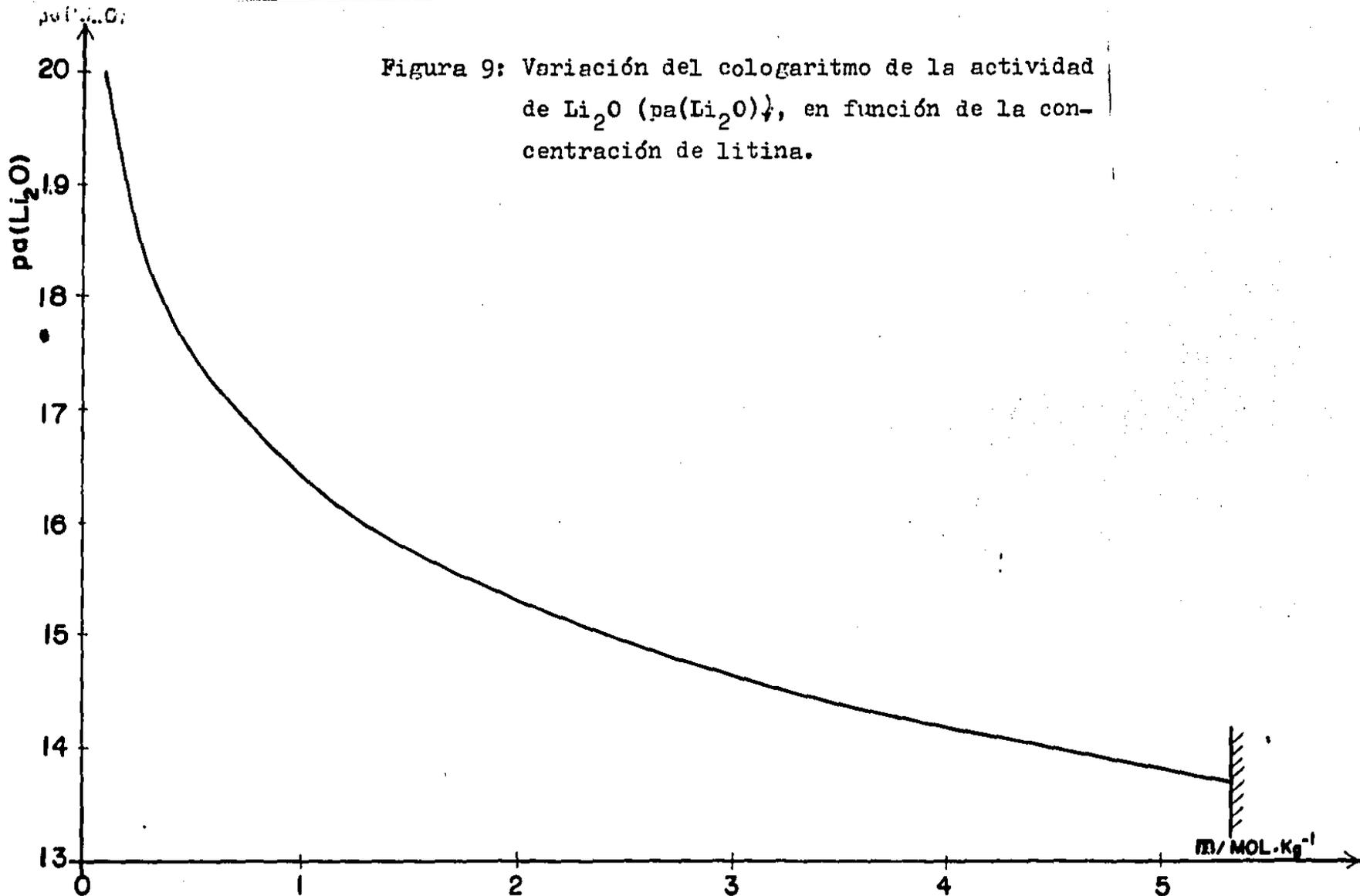
II. 3.- Actividad de las especies iónicas.-

Para conocer las actividades de todas las especies iónicas basta determinar la actividad de una de ellas, ya que conociendo la actividad de un ion se pueden calcular las actividades de los demás.

En las mezclas agua-sosa y agua-potasa se determinó la actividad del ion metálico alcalino 1, lo que permitió calcular la actividad de los iones H^+ , OH^- y O^{2-} . Esta determinación se hizo por potenciometría utilizando un sistema de referencia de potencial equivalente al par redox correspondiente a los complejos del manganeso (II) y (III) con la trietanolamina y haciendo la hipótesis extratermodinámica de que los coeficientes de actividad de solvatación de los dos complejos son iguales.

Tabla 5: Valores del logaritmo de la presión de vapor del agua (en atm) y cologarismos de las actividades de las entidades moleculares LiOH y Li₂O (pa(LiOH) y pa(Li₂O)) para diferentes concentraciones de litina.

m/mol Kg ⁻¹	log P(H ₂ O)	pa(LiOH)	pa(Li ₂ O)
0.1	-1.5065	3.1010	19199
0.2	-1.5079	2.5177	18.82
0.3	-1.5092	2.2168	18.21
0.4	-1.5106	1.9899	17.76
0.5	-1.5119	1.8274	17.43
0.6	-1.5132	1.6950	17.17
0.7	-1.5145	1.5833	16.94
0.8	-1.5159	1.4791	16.73
0.9	-1.5172	1.3938	16.56
1.0	-1.5185	1.3176	16.41
1.2	-1.5213	1.1750	16.12
1.4	-1.5240	1.0589	15.88
1.6	-1.5268	0.9548	15.67
1.8	-1.5296	0.8629	15.49
2.0	-1.5324	0.7808	15.32
2.5	-1.5396	0.6008	14.95
3.0	-1.5466	0.4583	14.66
3.5	-1.5537	0.3362	14.41
4.0	-1.5609	0.2290	14.19
4.5	-1.5680	0.1359	13.99
5.0	-1.5750	0.0538	13.82
5.34	-1.5800	0.0000	13.71



Para las mezclas agua-litina se trató de hacer lo mismo, pero el par redox utilizado en las mezclas agua-sosa y agua-potasa no dio resultados positivos, ya que los complejos de manganeso (II) y (III) con la trietanolamina resultaron muy pocos solubles; esto nos condujo a efectuar una estimación de la actividad de los iones H^+ por pHmetría (ver anexo).

II.3.1.- Actividad del ion OH^- .-

La actividad del ion OH^- puede calcularse a partir del siguiente equilibrio:



caracterizado por la constante:

$$K(H_2O) = \frac{a(OH^-) \cdot a(H^+)}{P(H_2O)}$$

de donde para una composición x , la actividad del ion OH^- puede expresarse de la siguiente forma:

$$a(OH^-)_x = K(H_2O) \frac{P(H_2O)_x}{a(H^+)_x}$$

Si se refiere la actividad de OH^- a un estado estándar s se obtiene

$$\frac{a(OH^-)_x}{a(OH^-)_s} = \frac{a(H^+)_s}{a(H^+)_x} \cdot \frac{P(H_2O)_x}{P(H_2O)_s}$$

o en forma logarítmica:

$$\log \frac{a(\text{OH}^-)_x}{a(\text{OH}^-)_s} = \log \frac{P(\text{H}_2\text{O})_x}{P(\text{H}_2\text{O})_s} + (\text{pH}_x - \text{pH}_s) \quad (12)$$

Con anterioridad se ha señalado que, en los medios agua-hidróxido de litio concentrados, las diferencias de pH son muy pequeñas con respecto a las variaciones de la composición de la mezcla. Por otro lado, un estudio potenciométrico de la variación del pH en función de la concentración de hidróxido de litio, comentada en el anexo, muestra que el pH permanece casi constante para valores de m comprendidas entre 0.5 y 5 mol Kg^{-1} . Por las diversas razones que se discuten en el mencionado anexo, esta determinación es muy imprecisa y se puede considerar que el pH es constante en todo el intervalo de composición considerado; la ecuación (12) se simplifica entonces y queda:

$$\log \frac{a(\text{OH}^-)_x}{a(\text{OH}^-)_s} = \log \frac{P(\text{H}_2\text{O})_x}{P(\text{H}_2\text{O})_s} \quad (13)$$

El valor de $\log P(\text{H}_2\text{O})_x$ se encuentra en la tabla 2 y el valor de $\log P(\text{H}_2\text{O})_s$ corresponde al logaritmo de la presión de vapor del agua pura y es igual a -1.5051.

Para definir un estado estandar hay que conocer la actividad del ion para una composición dada, y esto no es posible. Sin embargo, en soluciones diluidas es posible admitir

que $a(\text{Li}^+) \sim a(\text{OH}^-) = \sqrt{a'(\text{LiOH})}$. No obstante, no se pueden considerar soluciones muy diluidas cuando se quiere despre-
 ciar la variación de pH en el dominio de composición conside-
 rado y aplicar la relación(13).

Por lo tanto, hemos considerado una solución de LiOH de 1
 mol Kg^{-1} como el estado o para la cual

$$\frac{a'(\text{LiOH})_o}{a(\text{LiOH})_s} = 0.2735$$

y hemos admitido que

$$\frac{a(\text{Li}^+)_o}{a(\text{Li}^+)_s} = \frac{a(\text{OH}^-)_o}{a(\text{OH}^-)_s} = \sqrt{\frac{a'(\text{LiOH})_o}{a(\text{LiOH})_s}} = 0.523$$

Si se considera la actividad de OH^- en un medio x, con res-
 pecto al medio o, se puede escribir:

$$\log \frac{a(\text{OH}^-)_x}{a(\text{OH}^-)_s} = \log \frac{a(\text{OH}^-)_o}{a(\text{OH}^-)_s} + \log \frac{P(\text{H}_2\text{O})_x}{P(\text{H}_2\text{O})_o}$$

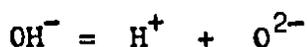
$$p\text{OH}_x = p\text{OH}_o - \log \frac{P(\text{H}_2\text{O})_x}{P(\text{H}_2\text{O})_o}$$

y al reemplazar los valores numéricos:

$$p\text{OH}_x = 0.28 - \log P(\text{H}_2\text{O})_x - 1.5185 = -1.24 - \log P(\text{H}_2\text{O})_x$$

II.3.2.- Actividad del ion O^{2-} .-

Para calcular la actividad del O^{2-} se puede considerar un equilibrio en el cual está involucrada esta especie, por ejemplo:



en que

$$K(OH^-) = \frac{a(H^+) \cdot a(O^{2-})}{a(OH^-)}$$

Para una composición dada

$$a(O^{2-})_x = \frac{a(OH^-)_x}{a(H^+)_x} \cdot K(OH)$$

con respecto a un estado estandar se tiene que :

$$\log \frac{a(O^{2-})_x}{a(O^{2-})_s} = \log \frac{a(OH^-)_x}{a(OH^-)_s} + pH_x - pH_s$$

Como habíamos dicho anteriormente, la variación de pH es muy pequeña y, por tanto, la actividad de O^{2-} es casi igual a la de OH^-

$$\log \frac{a(O^{2-})_x}{a(O^{2-})_s} \approx \log \frac{a(OH^-)_x}{a(OH^-)_s}$$

II.3.3.- Actividad del ion Li^+ .-

La actividad del hidróxido de litio $a(LiOH)$ es igual al producto de las actividades de los iones OH^- y Li^+ :

$$a(LiOH) = a(Li^+) \cdot a(OH^-)$$

Como se conoce $a'(\text{LiOH})$ y $a(\text{OH}^-)$ se deduce sencillamente la actividad del ion Li^+

$$a(\text{Li}^+) = \frac{a'(\text{LiOH})}{a(\text{OH}^-)}$$

Con respecto a un estado s , se tiene que

$$\log \frac{a(\text{Li}^+)_x}{a(\text{Li}^+)_s} = \log \frac{a'(\text{LiOH})_x}{a(\text{LiOH})_s} + p\text{OH}_x$$

La figura 10 representa la variación de

$$\log \frac{a(\text{Li}^+)_x}{a(\text{Li}^+)_s}, \quad p\text{OH} \quad \text{o} \quad p\text{O}^{2-}$$

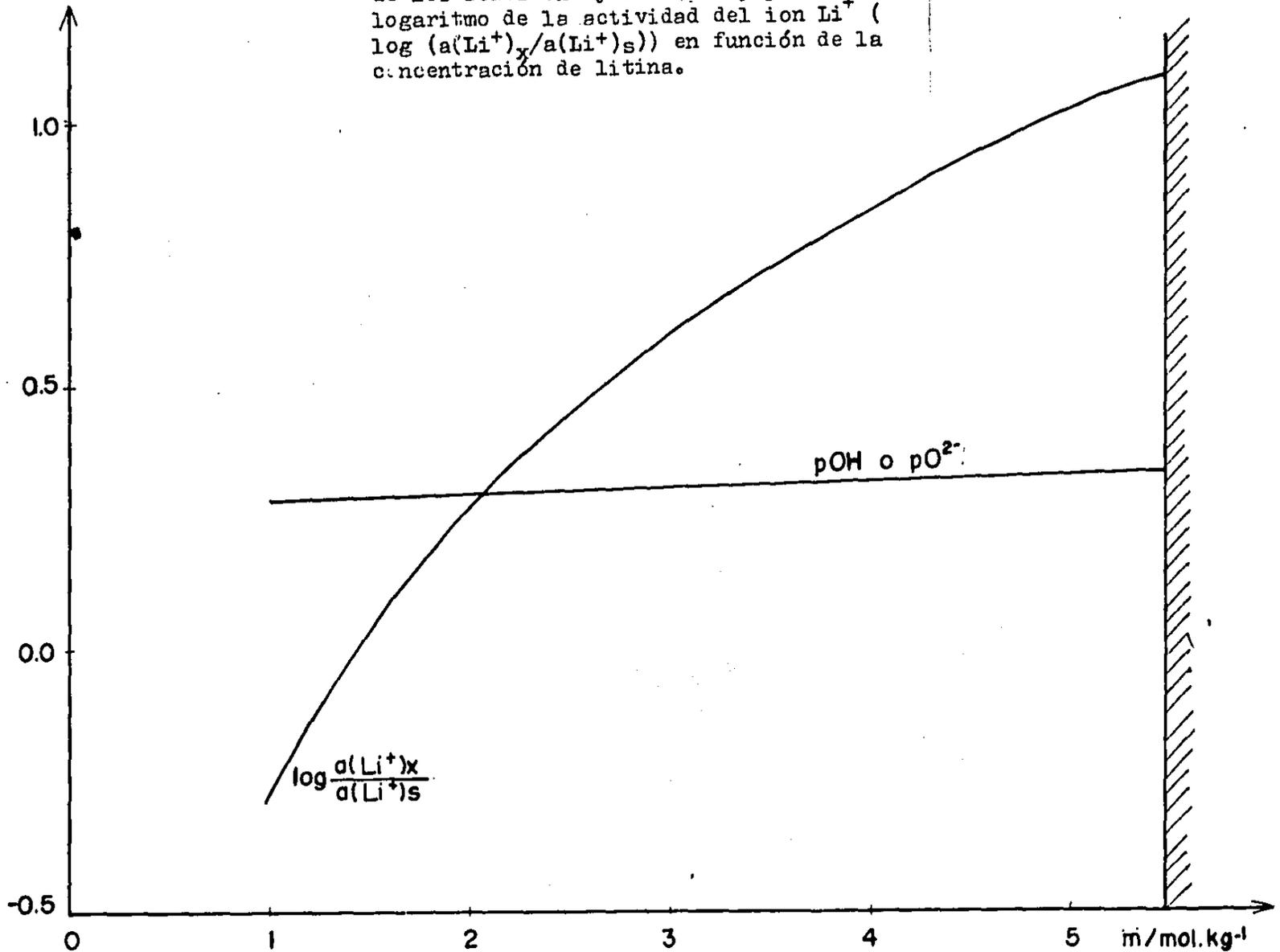
en función de la concentración de litina expresada en mol Kg^{-1} .

II.4 Escalas de basicidad.

Es un hecho conocido el que las actividades de las especies iónicas aisladas no pueden ser determinadas, puesto que es imposible añadir al disolvente los iones en forma separada; esto implica el que no sea posible conocer las contribuciones individuales de las especies iónicas a la energía libre del sistema. En la práctica solamente se pueden medir el coeficiente de actividad del electrolito, es decir del conjunto mínimo de dos especies iónicas.

Como se mencionó anteriormente, la determinación de la actividad de los iones O^{2-} , OH^- y H^+ en las mezclas agua-litina

Figura 10: Variación del cologararitmo de la actividad de los iones OH^- y O^{2-} (pOH y pO^{2-}) y del logaritmo de la actividad del ion Li^+ ($\log (a(\text{Li}^+)_x/a(\text{Li}^+)_s)$) en función de la concentración de litina.



es muy imprecisa. Por tanto, es necesario tratar de encontrar una escala de actividad molecular que represente mejor la basicidad del medio. Consideremos para esto las siguientes especies: H_2O , $LiOH$ y Li_2O .

(a) $\text{Log } P(H_2O)$: esta escala representa la basicidad en hidróxido de litio fundido, pero no puede ser usada para las mezclas concentradas ni para las soluciones diluidas, ya que la actividad del agua no es proporcional a la del ion H^+ solvatado.

(b) $p_a(LiOH)$: la escala de $p_a(LiOH)$ no representa la basicidad en el hidróxido de litio fundido porque es el cologaritmo de la actividad del disolvente; sin embargo, en las mezclas agua-litina sí puede representar la basicidad. Cabe señalar que la actividad de $LiOH$ es el producto de las actividades de los iones OH^- y Li^+ y, por tanto también depende de la actividad del ion Li^+ . En soluciones diluidas $p_a(LiOH)$ puede relacionarse con pOH y utilizarse como medida de la basicidad. Para establecer la relación entre ambas considere el equilibrio siguientes:



caracterizado por

$$k = \frac{a(Li^+) \cdot a(OH^-)}{a(LiOH)} \quad (15)$$

Si se considera que en las soluciones diluidas las actividades de los iones Li^+ y OH^- son iguales, la ecuación (15) puede

expresarse de la siguiente forma

$$pOH = 1/2 \text{ pa}(\text{LiOH}) + 1/2 \text{ pk}$$

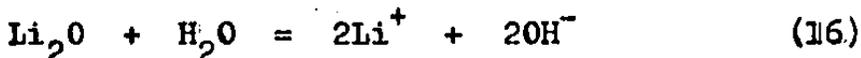
El valor de k ha sido determinado precedentemente y es igual 5.7 a 25°C; por tanto

$$pOH = 1/2 \text{ pa}(\text{LiOH}) - 0.38$$

(c) $\text{pa}(\text{Li}_2\text{O})$: una escala de $\text{pa}(\text{Li}_2\text{O})$ puede representar la basicidad en los tres medios considerados, es decir, el hidróxido fundido, las mezclas concentradas y las soluciones diluidas. En la litina fundida la actividad de Li_2O es proporcional a la del ion O^{2-} ya que, en este medio, la actividad del ion Li^+ es constante.

En lo que concierne a las mezclas concentradas agua-hidróxido de litio hay que hacer notar que el valor de $\text{pa}(\text{Li}_2\text{O})$, al igual que el de $\text{pa}(\text{LiOH})$, dependen también de la actividad del ion Li^+ .

En las soluciones diluidas es posible relacionar $\text{pa}(\text{Li}_2\text{O})$ con el pOH. Esta relación puede obtenerse a partir del siguiente equilibrio:



cuya constante de equilibrio K está dada por

$$K = \frac{a^2(\text{Li}^+) \cdot a^2(\text{OH}^-)}{a(\text{Li}_2\text{O}) \cdot P(\text{H}_2\text{O})}$$

En soluciones diluidas se considera que $a(\text{Li}^+) = a(\text{OH}^-)$, por tanto

$$p\text{OH} = \frac{1}{4} \left[p_a(\text{Li}_2\text{O}) - (\log K + \log P(\text{H}_2\text{O})) \right]$$

$\log K$ se obtiene a partir de las energías libres de los constituyentes del equilibrio (16)

$$\log K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT \ln 10} = \frac{-(2G_{\text{Li}^+}^\circ + 2G_{\text{OH}^-}^\circ - G_{\text{Li}_2\text{O}}^\circ - G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ)}{RT \ln 10}$$

A partir de los valores de G° dados en la tabla 4 y si se considera que, para soluciones diluidas, el valor de $\log P(\text{H}_2\text{O})$ es constante e igual a la del agua pura (-1.5051 atm), se deduce que la relación entre $p\text{OH}$ y $p_a(\text{Li}_2\text{O})$ es lineal; a 25°C puede escribirse entonces:

$$p\text{OH} = \frac{1}{4} p_a(\text{Li}_2\text{O}) - 3.79$$

De todo lo anterior se puede inferir que la especie que mejor representa la basicidad es Li_2O , y la selección de la actividad de esta especie para representar la basicidad del medio se justifica además porque se trata de una actividad molecular fácil de determinar y porque es utilizable tanto en medios fundidos como en las mezclas concentradas o en soluciones acuosas diluidas.

III.- DETERMINACION DEL POTENCIAL .

III.1.- Sistemas de referencias.

III.1.1. Referencia absoluta.-

En soluciones acuosas diluidas el sistema de referencia utilizado es el par H^+/H_2 ; en hidróxido de litio fundido se emplea el sistema Li^+/Li y en las mezclas concentradas es posible usar cualquiera de los dos.

Por el hecho de haber escogido $p_a(Li_2O)$ como escala de basicidad en las mezclas concentradas agua-litina es conveniente, para facilitar la escritura de los equilibrios, considerar el sistema Li^+/Li como referencia de potencial teórica; en esta forma la especie Li^+ interviene tanto en los equilibrios químicos como electroquímicos. Al tomar esta referencia teórica es posible trazar los diagramas potencial-basicidad (o composición del medio) y representar tanto el sistema de referencia experimental como los sistemas redox en estudio.

III.1.2. Referencia experimental.-

Como sistema de referencia experimental se ha utilizado el electrodo de mercurio-óxido de mercurio por ser el más adecuado en los medios fuertemente básicos. Una revisión bibliográfica, efectuada por Ives (13), le permitió llegar a la conclusión que éste es un excelente electrodo para estos medios, debido a que presenta las siguientes ventajas:

(1) El sistema HgO/Hg en los medios hidróxidos tiene un potencial estable con respecto al tiempo.

(2) En todo el dominio de concentraciones de las mezclas agua-hidróxido alcalino solamente existe un óxido, el HgO.

(3) Este óxido es insoluble en los medios básicos.

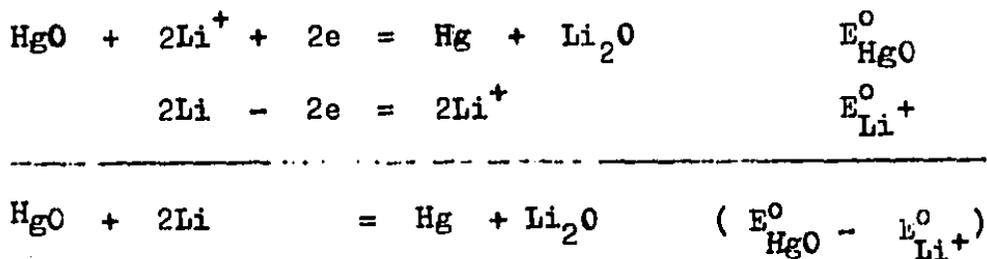
(4) Es un electrodo fácil de preparar y manejar.

La concentración de hidróxido de litio usada en el electrodo de referencia fue siempre igual a la concentración del medio; esto permite se eliminen los potenciales de contacto, y la fuerza electromotriz medida representa la diferencia de potencial entre el sistema redox considerado y el sistema de referencia experimental.

III.1.3. Relación entre la referencia absoluta y la experimental.-

Los potenciales de referencia teórico y experimental se relacionan de la siguiente manera.

Si se considera que el equilibrio que se establece en este sistema es:



El potencial E para el equilibrio, a 25°C, está dado por

la siguiente expresión:

$$E = (E_{\text{HgO}}^{\circ} - E_{\text{Li}^+}^{\circ}) + 0.03 \text{ pa}(\text{Li}_2\text{O})$$

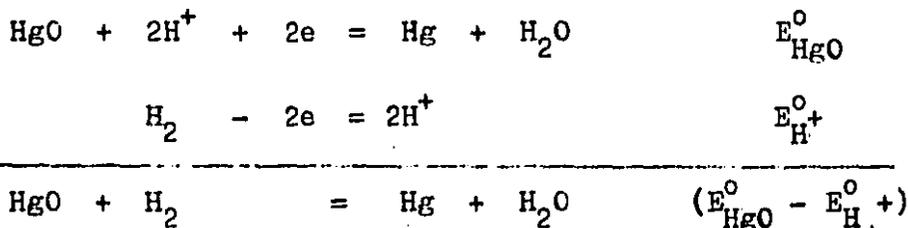
donde $(E_{\text{HgO}}^{\circ} - E_{\text{Li}^+}^{\circ}) = E^{\circ}$ y E° está dado por $-\Delta G^{\circ}/2F$. Los valores de G° de las especies involucradas en el equilibrio están dados en la tabla 4.

Por tanto

$$E = 2.668 + 0.03 \text{ pa}(\text{Li}_2\text{O})$$

También se puede establecer la relación entre el sistema HgO/Hg con respecto al H^+/H_2 .

El equilibrio que se establece en este sistema es el siguiente :



El potencial de equilibrio a 25°C es:

$$E = (E_{\text{HgO}}^{\circ} - E_{\text{H}^+}^{\circ}) + 0.03 \log P(\text{H}_2\text{O})$$

$$E = E^{\circ} - 0.03 \log P(\text{H}_2\text{O})$$

E° se calcula a partir de la variación de la energía libre de la reacción de equilibrio. Los valores de G° de los constituyentes del equilibrio vienen dados en la tabla 4.

Sustituyendo el valor de E° en la expresión del potencial

de equilibrio se tiene que

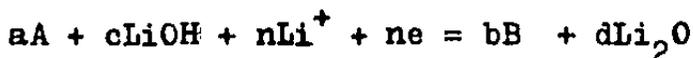
$$E = 0.881 - 0.03 \log P(\text{H}_2\text{O})$$

Las variaciones de potencial de la referencia experimental, con respecto a los sistemas Li^+/Li y H^+/H_2 , en función de la composición del medio y de la basicidad se encuentran representados en la figura 11.

Todos los potenciales considerados en el desarrollo del presente trabajo han sido calculados o determinados con respecto al sistema Li^+/Li en LiOH a la concentración considerada.

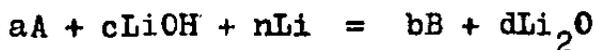
III.2. Representación de los Equilibrios Redox.-

En forma general un equilibrio de óxido-reducción puede representarse de la siguiente manera:



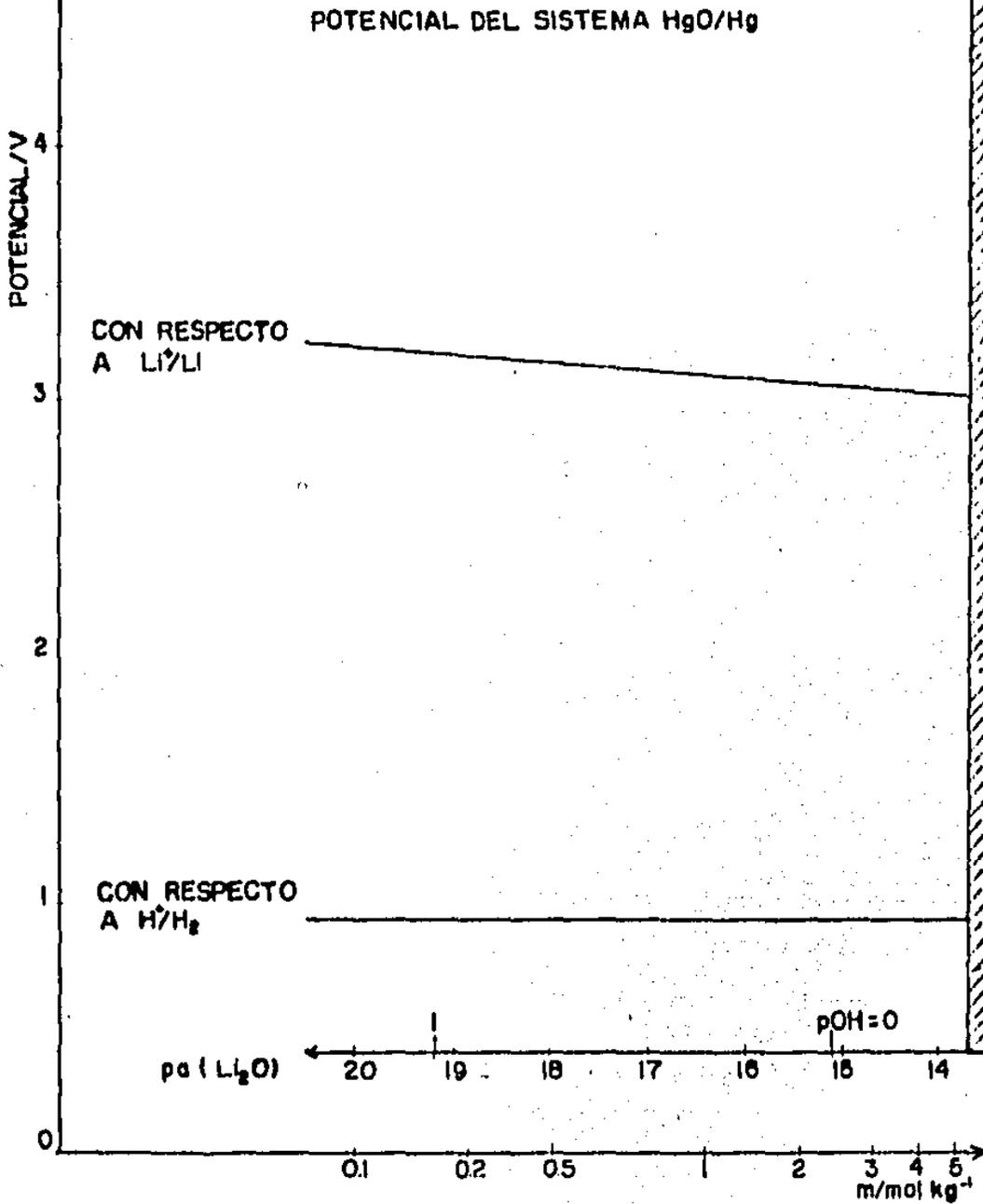
donde A es el oxidante, B el reductor, a, c, b y d son coeficientes estequiométricos y n el número de electrones.

El sistema anterior puede referirse al sistema Li^+/Li y se tiene el equilibrio siguiente:



Al aplicar la ecuación de Nernst se tiene la siguiente expresión:

Figura 11: Variación del potencial del sistema HgO/Hg con respecto a Li^+/Li y H^+/H_2 en función de la actividad ($a(\text{Li}_2\text{O})$) y de la concentración del sodio (m).



$$E = E^{\circ} + \frac{\lambda}{n} (a \log a(A) - b \log a(B)) + \frac{\lambda}{n} (d p_a(\text{Li}_2\text{O}) - c p_a(\text{LiOH}))$$

donde $= \frac{RT \ln 10}{F}$

y $E^{\circ} = \frac{-\Delta G^{\circ}}{nF}$

La tabla 6 reagrupa los valores de a, c, b, d, n y E° necesarios para el cálculo del potencial de equilibrio de los diversos sistemas redox (A/B) utilizados en este trabajo.

III.3. Equilibrios correspondientes al dominio de electroactividad.-

Desde el punto de vista termodinámico, el dominio de electroactividad corresponde a la oxidación y reducción del disolvente; sin embargo, en la práctica dicho dominio depende frecuentemente del electrodo utilizado que puede sufrir reacción química. Para los electrodos de grafito o platino, el dominio de electroactividad corresponde a la oxidación y reducción del disolvente, mientras que para el electrodo de mercurio, se obtiene la oxidación del mismo y la reducción del ion metálico, alcalino para formar un amalgama.

La oxidación del disolvente corresponde al sistema óxido-reductor O_2/LiOH cuyo potencial está dado por la relación de Nernst (los parámetros necesarios para su cálculo están en la tabla 6):

$$E = 2.912 + \frac{0.06}{4} \log P(\text{O}_2) + \frac{0.06}{2} p_a(\text{Li}_2\text{O})$$

El potencial de equilibrio de la reducción del disolvente, correspondiente al sistema LiOH/H_2 , es :

$$E = 1.275 + 0.06 \text{ pa}(\text{Li}_2\text{O}) - 0.06 \text{ pa}(\text{LiOH}) - 0.03 \log P(\text{H}_2)$$

El potencial de equilibrio de la reducción del ion Li^+ , correspondiente al sistema $\text{LiOH}/\text{Li}(\text{Hg})$, está dado por la siguiente expresión:

$$E = 0.844 - 0.06 \log a(\text{Li}(\text{Hg}))$$

El potencial de oxidación del mercurio corresponde al del sistema HgO/Hg , es decir el de la referencia experimental.

La figura 12 muestra la variación de potencial (con respecto al sistema Li^+/Li) de los sistemas O_2/LiOH , LiOH/H_2 , $\text{LiOH}/\text{Li}(\text{Hg})$ y HgO/Hg , en función de la basicidad.

Figura 12: Variación del potencial (con respecto a Li^+/Li) de los sistemas O_2/LiOH , HgO/Hg , LiOH/H_2 y $\text{LiOH}/\text{Li(Hg)}$ en función de la actividad y concentración del medio.

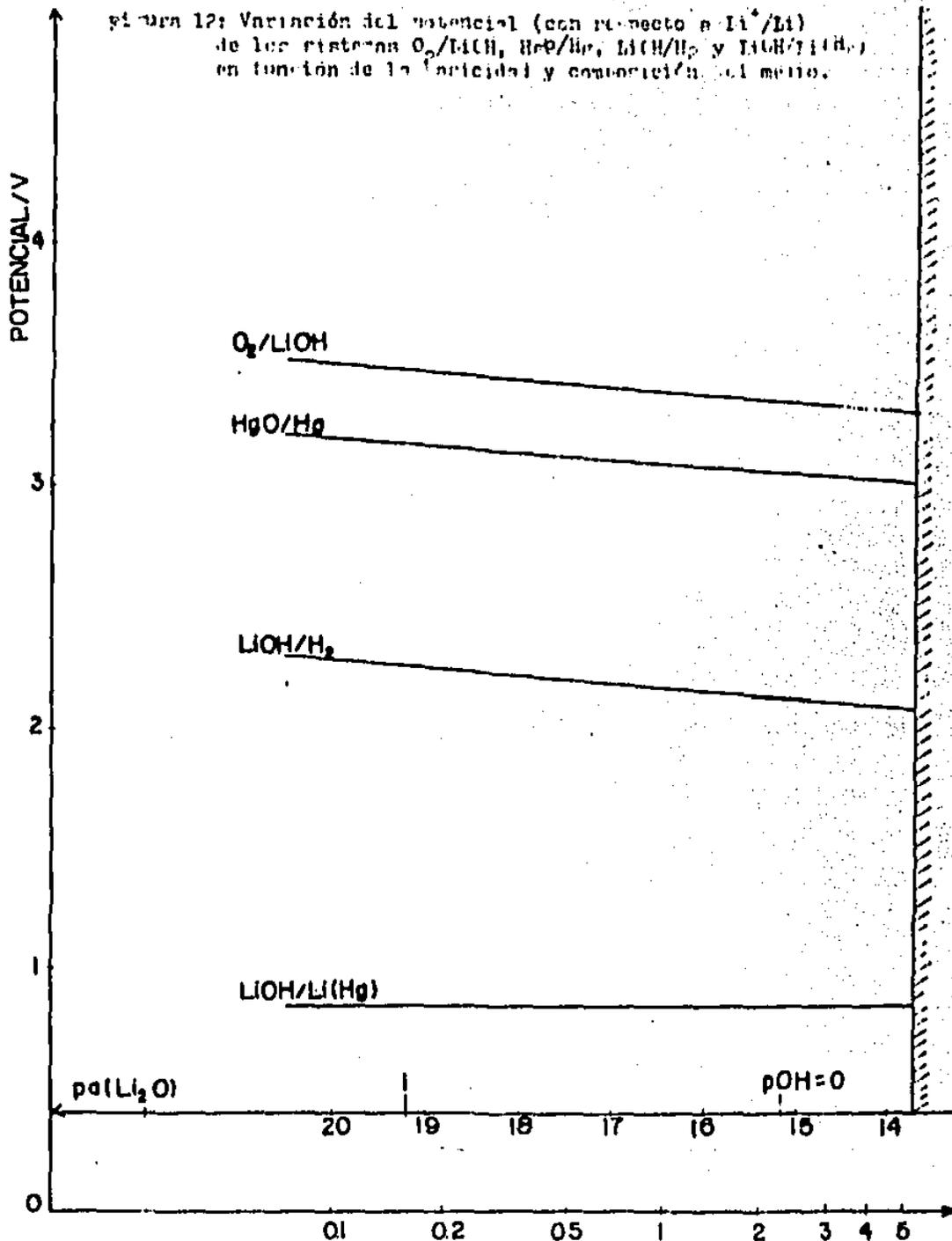


TABLA 6

A / B	a	b	c	d	n	E°
HgO / Hg	1	1	0	1	2	2.608
O ₂ / LiOH	1	1	1	2	4	2.912
LiOH / H ₂	2	1	0	2	2	1.275
LiOH / Li(Hg)	1	1	-1	0	1	0.844

IV. TECNICA EXPERIMENTAL.

IV.1.- Equipos y material.-

- Analizador polarográfico Model 174A (PAR)
- Registrador X-Y Model RE 0074 (PAR)
- Celda polarográfica (PAR), con capilar, sistema de martillo y depósito de mercurio
- Tanque de nitrógeno con manómetro
- Motor giratorio, Type RZR1-64 (CAFRAMO)
- Equipo para Difractometría de Rayos-X marca Philips con goniómetro PW 105/25, panel de circuitos PW 1360/00 y generador 11200/00
- Potenciómetro Beckman Century SS-1
- Electrodo de vidrio Beckman
- Agitador magnético (Precision Scientific Co.)
- Microelectrodo de aguja de platino
- Electrodo de disco de grafito de superficie $S = 0.8 \text{ mm}^2$
- Electrodo de referencia de Hg^0/Hg , LiOH
- Electrodo auxiliar de disco de platino de gran superficie
- Celdas de vidrio
- Material de vidrio de uso común en laboratorio.

IV.2.- Reactivos.-

- Hidróxido de litio Q.P. (Química Industrial Carmo)
- Oxido mercurico rojo R.A. (Productos Químicos Monterrey)
- Fenolftaleína indicador (Merck)

- Biftalato de potasio R.A. (J.T. Baker)
- Mercurio metálico puro (bidestilado)
- Hidróxido de calcio R.A. (Productos Químicos Monterrey)
- Cloruro de calcio dihidratado G.R. (Merck)
- Cloruro de sodio Q.P. (J.T. Baker)

IV.3. Preparación de disoluciones.-

IV.3.1.- Deshidratación del hidróxido de litio hidratado.-

El hidróxido de litio se expende comercialmente en forma de monohidrato; su solubilidad es 2.62 mol Kg^{-1} a 25°C (11 g de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ por 100 g de agua pura) (14), es estable a temperatura ambiente y poco adsorbente de CO_2 (3). El hidróxido de litio deshidratado tiene una solubilidad de 5.34 mol Kg^{-1} a 25°C (12.8 g de LiOH por 100 g de agua pura) (4) y es un adsorbente ideal de CO_2 (3). Por tanto, al deshidratar el hidróxido de litio comercial fue necesario el tomar las debidas precauciones para evitar la adsorción de CO_2 .

El procedimiento de deshidratación se llevó a cabo de la manera siguiente:

En un vaso de precipitados se colocó una cierta cantidad del compuesto hidratado $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ y se introdujo en un desecador pequeño libre de CO_2 (con atmósfera de nitrógeno); en esta forma se mantuvo en una estufa a 100°C durante dos días. El control del proceso de deshidratación se efectuó por diferencia de peso y el de pureza, por difracción de rayos-X.

Para controlar la pureza del hidróxido de litio, LiOH, se procedió de la siguiente manera: El compuesto cristalino se pulverizó finamente en un mortero de ágata dentro de una campana con atmósfera de nitrógeno. Inmediatamente, se colocaron aproximadamente 100 mg del compuesto pulverizado en un portamuestra formando una fina capa homogénea que se introdujo al difractómetro. Las condiciones de operación que se escogieron fueron las siguientes: (a) velocidad del goniómetro, $2^\circ 2\theta/\text{min}$ en un intervalo de 5 a 80° ; (b) voltaje, 45 KV ; (c) corriente, 25mA; sensibilidad $2 \cdot 10^3 - 2-0$.

Una vez establecidas estas condiciones se registró el difractograma. A partir de este difractograma se calcularon los valores de las distancias interplanares (d) utilizando la ley de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$). Los valores de d, así obtenidos, se compararon con los valores característicos del patrón puro (LiOH), que se encuentran en las tarjetas correspondientes del "Powder Data File Cards JCPDS". Como resultado de esta comparación se observó coincidencia de los valores de las distancias interplanares y de las intensidades relativas de los picos, entre los de la tarjeta correspondiente al hidróxido de litio puro y los determinados experimentalmente.

IV.3.2. Soluciones de LiOH.-

Para preparar la solución saturada se disolvió la cantidad adecuada de litina en un vaso de precipitados que contenía agua

desionizada caliente, se agitó y se le hizo burbujear nitrógeno constantemente (durante 30 minutos) para asegurar la sobresaturación y evitar la redisolución de CO_2 del aire; posteriormente, a fin de separar la fase sólida y líquida, se dejó reposar la solución durante un día (tapada con parafilm y en atmósfera de nitrógeno). El líquido sobrenadante se utilizó para preparar soluciones de LiOH en concentraciones comprendidas entre 0.5 y 5 mol Kg^{-1} . Para valorar las disoluciones de litina se utilizó ftalato ácido de potasio como patrón primario y fenolftaleína como indicador.

IV.4. Electrodo.-

El electrodo de referencia se preparó de la siguiente manera: se hizo una mezcla de aproximadamente 200 mg de óxido mercuríco con 1 ml de mercurio metálico y se introdujo en un tubo de teflón; después se añadió la disolución del hidróxido, en concentración igual a la del medio, de tal manera que el nivel de la disolución en el electrodo sea el mismo que el de la disolución contenida en la celda. El electrodo, así preparado, se introdujo en la celda que contenía la disolución a estudiar. El contacto entre las dos disoluciones se logra a través de un orificio muy fino en el electrodo de referencia. La figura 13 representa el electrodo de referencia con sus diferentes componentes.

Como electrodos de trabajo se utilizaron un microelectro-

do de aguja de platino, un electrodo de disco de grafito de superficie $S = 0.8 \text{ mm}^2$ y un electrodo de gota de mercurio. El electrodo auxiliar utilizado en todos los experimentos fue un disco de platino de gran superficie.

IV.5.- Trazo de las curvas I-E.-

IV.5.1. Calibración del equipo.-

El equipo polarográfico fue calibrado por medio de la celda simulada integrada DUMMY CELL. Se hizo un barrido de potencial en un intervalo de 3 V y se comprobó la ley de Ohm.

Las curvas de intensidad-potencial se trazaron, a la temperatura ambiente $25 \pm 1^\circ\text{C}$, mediante el conjunto voltamperométrico PRINCETON APPLIED RESEARCH (PAR) descrito anteriormente.

IV.5.2. Polarografía.-

Se tomaron aproximadamente 20 ml de la solución de hidróxido de litio considerada y se introdujeron a la celda polarográfica. Se hizo burbujear nitrógeno durante 10 minutos para eliminar el oxígeno de la disolución y se mantuvo sobre ésta una atmósfera de nitrógeno. A continuación se seleccionaron, para el trazo del polarograma, las siguientes condiciones: sensibilidad 50 μA , velocidad de barrido de potencial 5 mV/seg y un tiempo de goteo de una gota por segundo.

IV.5.3. Voltamperometría con electrodos sólidos.-

Para trazar las curvas intensidad-potencial se utilizaron los electrodos de platino y de grafito descritos anteriormente.

Se realizaron dos tipos de experimentos: (a) con el electrodo de trabajo estacionario, sin agitación de la solución (donde no interviene ningún fenómeno de convección); (b) con un electrodo inmóvil, con agitación fuerte de la solución pero libre de turbulencia o bien, con un electrodo giratorio (en esta forma se hace intervenir la convección para tratar de acercarse al régimen de difusión estacionaria).

El sistema de los tres electrodos (trabajo, referencia y auxiliar) se sumergió en la celda (fig.14) que contenía aproximadamente 20 ml de la solución agua-litina y se burbujéó nitrógeno durante 10 minutos para eliminar el oxígeno de la solución. Se seleccionó una sensibilidad de la corriente de 200 μ A, cuando se usó el microelectrodo de platino, y de 500 μ A cuando se empleó el electrodo de grafito. La velocidad de barrido de potencial utilizada fue de 2 mV/seg en aquellos experimentos que se realizaron con agitación de la solución o con el electrodo de trabajo giratorio, y de 1 mV/seg cuando se utilizó un electrodo estacionario sin agitación de la solución. El potencial inicial de los barridos de potencial en todos los casos fue de 0 V. Una vez establecidas todas las condiciones para cada caso particular, se registraron los voltamperogramas.

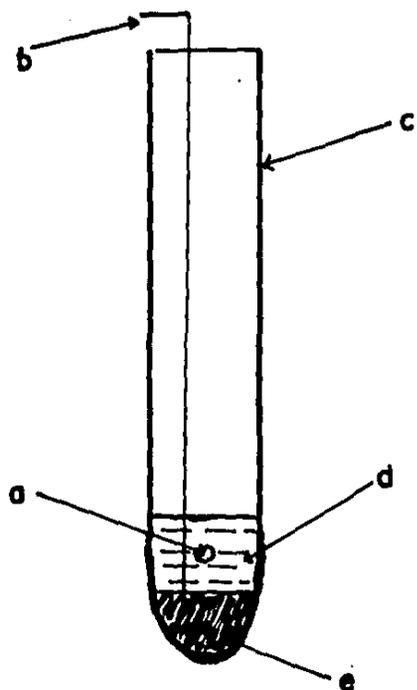


Figura 13: Electrodo de referencia:
 (a) orificio, (b) contacto eléctrico, (c) tubo de teflón
 (d) solución LiOH y (e) mercurio-óxido mercúrico.

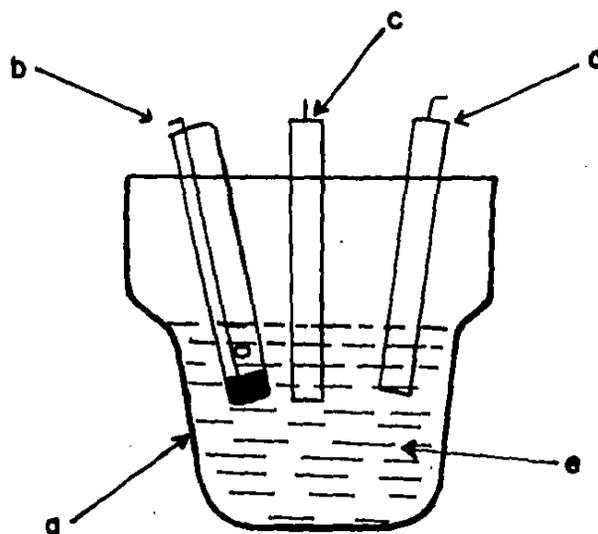


Figura 14: Celda voltamperométrica:
 (a) celda de vidrio, (b) electrodo de referencia, (c)
 electrodo indicador (platino o grafito), (d) electrodo auxiliar
 y (e) solución LiOH.

V. RESULTADOS Y DISCUSION.-

Los experimentos realizados en ausencia de convección permitieron estudiar el mecanismo de los fenómenos electroquímicos que ocurren en los electrodos de platino y de grafito durante los barridos de potencial. Las experiencias que se realizaron en condición de difusión estacionaria (voltametría con electrodos de grafito y de platino) o pseudoestacionaria (polarografía) permitieron determinar el dominio de electroactividad del medio, en condiciones reproducibles.

V.1.- Voltametría con electrodos estacionarios y sin agitación de la disolución.-

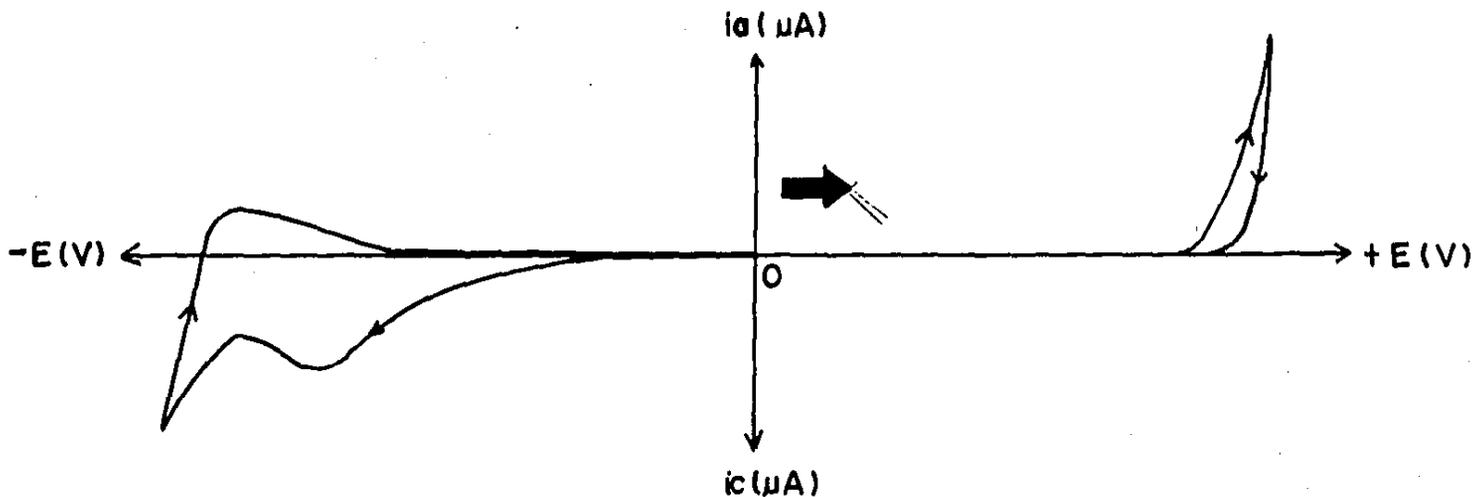
V.1.1. Electrodo de platino.-

La figura 15 muestra un voltamperograma obtenido sobre electrodo estacionario de platino en ausencia de agitación. El primer barrido cíclico de potencial se inició en sentido anódico. Puede observarse en la figura que además del dominio de electroactividad, aparecen dos picos, A y B.

El pico A podría atribuirse o bien a la reducción de un óxido de platino que se hubiera formado durante el barrido anódico o bien a la reducción de una impureza o del oxígeno proveniente de la oxidación del medio.

La posibilidad de que se tratara de una impureza quedó descartada, ya que al efectuar el barrido cíclico de potencial en

Figura 15: Voltamperograma trazado con microelectrodo de platino estacionario en una solución de LiOH 1.16 mol Kg^{-1} . La flecha gruesa indica el sentido en el cual se inició el barrido de potencial, es decir anódico.



ESCALA: $0.100 \text{ V} = 1 \text{ cm}$
 $20 \mu\text{A} = 1 \text{ cm}$

sentido catódico el pico A no apareció; esto permite deducir que el pico A proviene forzosamente de la reducción de un compuesto formado durante el barrido anódico.

Por otra parte, al realizar la electrólisis con un fuerte burbujeo de nitrógeno sobre el electrodo, se observa que la altura del pico A no varía, lo que indica que la sustancia reducida no es un gas. Por lo tanto, se puede admitir que durante el barrido anódico el platino se ataca para formar un óxido de platino que podría ser PtO_2 (como lo han observado Tremillon y Goret (15) en los hidróxidos fundidos); el pico A, entonces, correspondería a la reducción de PtO_2 .

El pico B puede atribuirse a la oxidación del hidrógeno formado durante el barrido catódico, a los potenciales de reducción del disolvente; en efecto, un burbujeo fuerte de nitrógeno sobre el electrodo de trabajo hace disminuir la altura del pico, lo que indica que la sustancia que se oxida es un gas y, en tales condiciones, este gas no puede ser más que el hidrógeno.

V.1.2. Electrodo de grafito.-

Para poder explicar los fenómenos que ocurren durante el paso de la corriente, con el electrodo de grafito, se obtuvieron 5 voltamperogramas , todos ellos en las diferentes condiciones que a continuación se indican:

(a) Se realizó el barrido cíclico de potencial en sentido

anódico y se obtuvo el voltamperograma representado en la figura 16a, donde se pueden ver tres picos: los dos primeros, E_1 y E_2 , a potenciales de aproximadamente 350 y 650 mV, respectivamente, y el tercero E_3 , a un potencial próximo a la oxidación del disolvente.

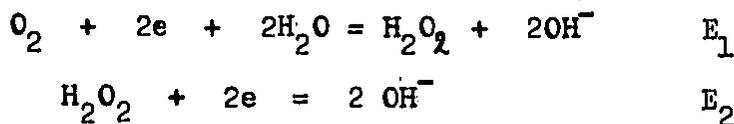
(b) Al efectuar el barrido cíclico en sentido catódico los picos E_1 y E_2 no aparecen (fig. 16b).

(c) Antes de trazar el voltamperograma, a la solución se le añadió carbonato sódico, y se efectuó el mismo barrido que en (b) ; el voltamograma obtenido fue exactamente igual al representado en la figura 16b.

(d) Se agitó la solución para redissolver el oxígeno del aire y se efectuó el barrido en sentido catódico; se obtuvo el voltamperograma que está representado en la figura 16a.

(e) Se hizo un barrido cíclico en sentido anódico, manteniendo un burbujeo constante de nitrógeno sobre el electrodo de grafito, y se obtuvo una curva igual a la de la figura 16a.

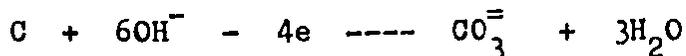
Los experimentos (a), (b) y (d) permiten concluir que los picos E_1 y E_2 , que se obtienen en los potenciales catódicos, corresponden a la reducción del oxígeno en dos etapas que se pueden representar por las siguientes reacciones electroquímicas :



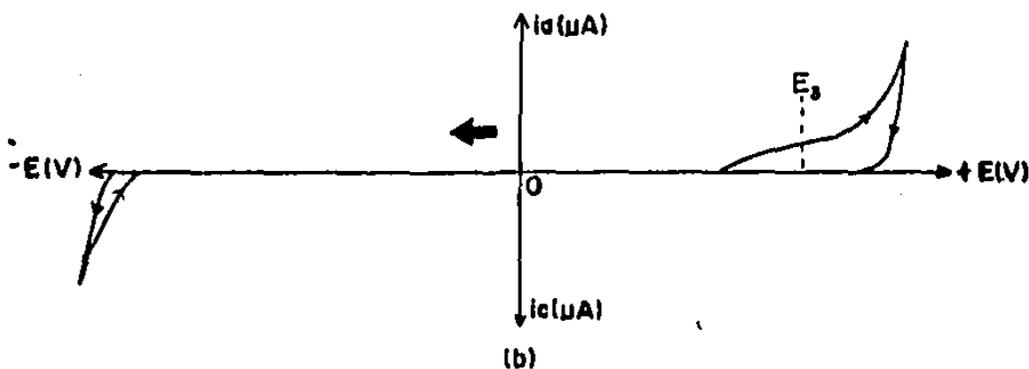
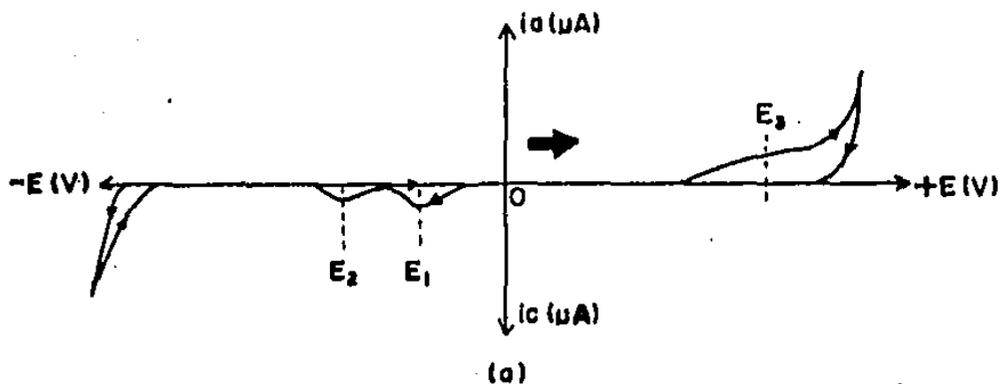
El experimento (e) indica que el oxígeno que se forma por la oxidación del disolvente debe ser adsorbido en el electrodo de grafito para posteriormente, reducirse en dos etapas en la región catódica.

Esta reducción del oxígeno en dos etapas también se ha observado con el electrodo de pasta de carbono en las mezclas agua-sosa y agua-potasa (2).

Todos los voltamperogramas indican la presencia de una corriente de oxidación que empieza a un potencial más bajo (E_3) que el que correspondería a la oxidación del disolvente. Por analogía a lo demostrado coulombimétricamente en las mezclas agua-sosa (16), esta corriente ha sido atribuida a la oxidación del electrodo en carbonato según la reacción:



El experimento (c) muestra que el carbonato de litio no se reduce en las mezclas agua-litina.



ESCALA = 0.200V = 1cm
50 μA = 1cm

Figura 16: Voltamperogramas trazados con electrodo de grafito estacionario para una solución de LiCl 1.16 mol kg^{-1} . (a) barrido de potencial cíclico en sentido anódico, (b) barrido de potencial cíclico en sentido catódico.

V.2. Dominio de electroactividad.-

El dominio de electroactividad de las mezclas agua-litina se determinó por polarografía y por voltametría con electrodos de platino y de grafito en condiciones de difusión estacionaria. Las concentraciones de las mezclas variaron de 0.5 a 5 mol Kg⁻¹.

V.2.1. Polarografía.-

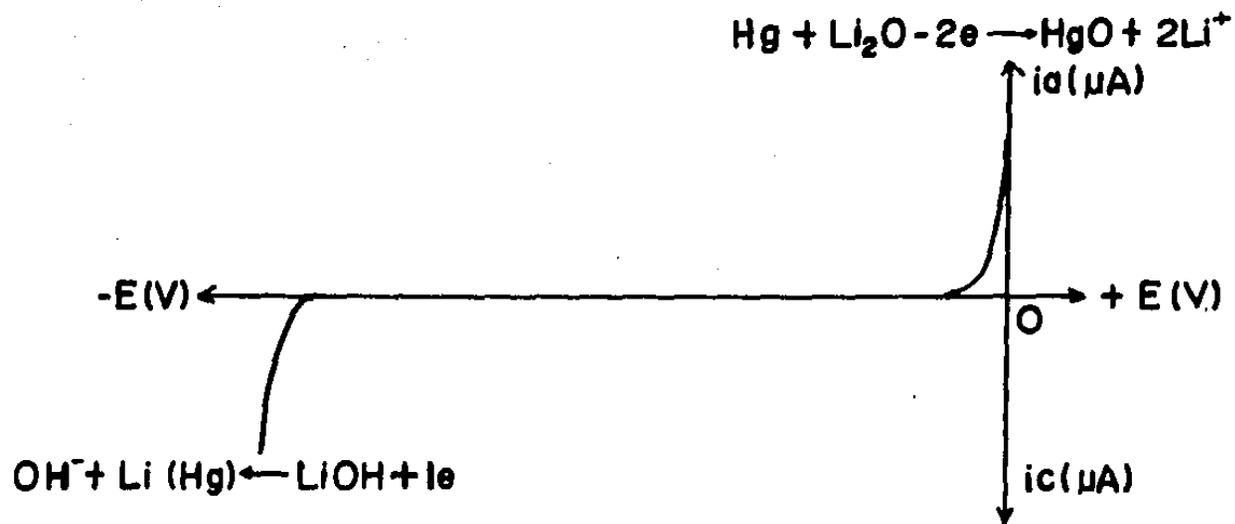
Se trazaron polarogramas en las condiciones señaladas en el capítulo IV. La figura 17 muestra un polarograma trazado en una solución de litina de 1.16 mol Kg⁻¹. El dominio de electroactividad experimental ha sido determinado considerando los potenciales de oxidación y reducción que corresponden a corrientes de $\pm 10 \mu\text{A}$ (ver tabla 7). Los valores de potencial, así determinados, se han colocado en el diagrama potencial-pa(Li₂O) (fig. 18).

En este diagrama se puede observar lo siguientes:

(a) El potencial de oxidación corresponde a la oxidación del mercurio en óxido mercúrico y por tanto coincide con la curva representativa del equilibrio correspondiente a la referencia experimental HgO/Hg.

(b) El potencial de reducción expresado con respecto al sistema Li⁺/Li es independiente de la composición (y de pa(Li₂O)).

Figura 17: polarograma trazado para una solución 1.16 mol Kg⁻¹ de litina.

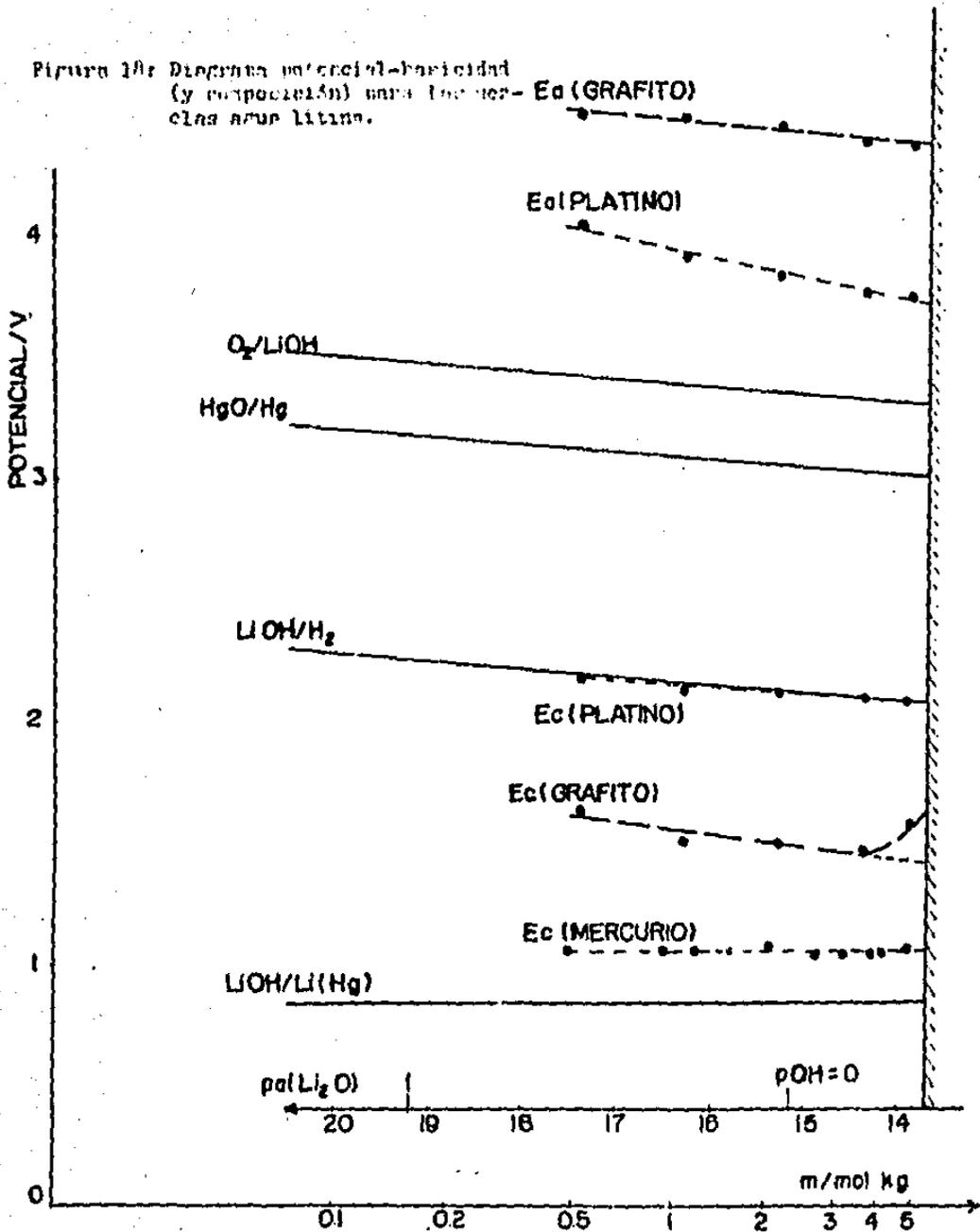


ESCALA = $0.200V = 1cm$
 $5 \mu A = 1cm$

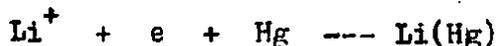
Tabla 7: Valores de potencial correspondientes al dominio de electroactividad experimental (medidos a una corriente de 10 μ A) para diferentes composiciones de la mezcla agua-litina.

Concentración LiOH/mol Kg ⁻¹	pa(Li ₂ O)	E _{HgO/Hg} (V)/ (Li ⁺ /Li)	E _c (V)/(HgO/Hg)	E _c (V)/(Li ⁺ /Li)
0.47	17.5	3.133	- 2.080	1.045
1.16	16.2	3.094	- 2.040	1.047
1.47	15.8	3.082	- 2.033	1.042
1.94	15.4	3.070	- 1.995	1.067
2.63	14.9	3.055	- 2.016	1.031
3.06	14.6	3.046	- 2.010	1.037
3.69	14.3	3.037	- 1.996	1.035
4.04	14.2	3.034	- 1.990	1.038
5.18	13.8	3.022	- 1.970	1.044

Figura 10: Diagrama potencial-acidez (y composición) para los sistemas LiOH - Li_2O y LiOH - Li(Hg) .



Esto es debido a que el ion Li^+ se reduce para dar la amalgama Li(Hg) . En este caso se tiene la reacción electroquímica:



cuyo potencial puede expresarse :

$$E = E^0 - \lambda \log a(\text{Li(Hg)})$$

Este potencial es constante si la actividad del litio en el mercurio no varía y esto puede admitirse cuando el potencial se mide para corrientes pequeñas.

En las mezclas agua-sosa y agua-potasa ,F. Chouaib et al. (1) observaron que el potencial de reducción es constante con respecto a los sistemas Na^+/Na y K^+/K y de manera análoga atribuyeron éste fenómeno a la formación de amalgamas de los metales alcalinos.

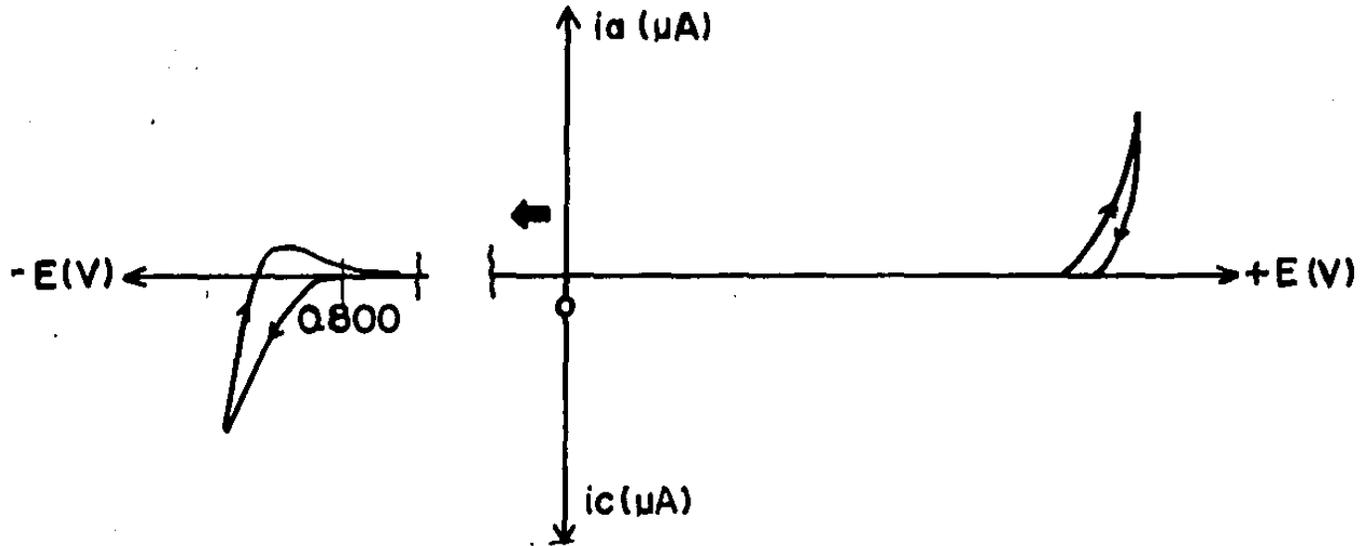
V.2.2. Voltamperometría con electrodo de platino.-

La figura 19 muestra el voltamperograma obtenido con electrodo de platino para una solución de litina de concentración igual a 2.08 mol Kg^{-1} .

El dominio de electroactividad experimental se determinó tomando los potenciales de oxidación y de reducción correspondientes a corrientes constantes de $\pm 40 \mu\text{A}$. Los valores de potencial, así obtenidos, se muestran en la tabla 8 .

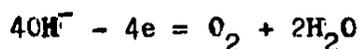
En el diagrama potencial-basicidad ($\text{pa}(\text{Li}_2\text{O})$), representado

Figura 19:, Voltamperograma trazado con microelectrodo de platino estacionario y agitación en una solución de litina de concentración igual a 2.08 mol Kg^{-1} . Barrido cíclico de potencial en sentido catódico.

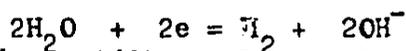


ESCALA = $\frac{0.100 \text{ V} = 1 \text{ cm}}{20 \mu A = 1 \text{ cm}}$

en la figura 18, se puede observar que la variación del potencial de oxidación y de reducción experimentales son paralelos a los potenciales calculados termodinámicamente. Por tanto, se puede afirmar que los fenómenos que ocurren en el electrodo son: (1) la oxidación del disolvente



con una sobretensión anódica de aproximadamente 500 mV; (2) la reducción del disolvente:



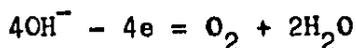
con una sobretensión catódica nula, es decir que el sistema se comporta como reversible

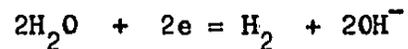
V.2.3. Voltamperometría con electrodo de grafito.-

El voltamperograma que se obtuvo con este electrodo está representado en la figura 20.

El dominio de electroactividad experimental correspondiente a los potenciales de oxidación y reducción fueron medidos a una corriente constante de $\pm 100 \mu\text{A}$. Los valores de potencial (tabla 8) así determinados se han colocado en el diagrama potencial basicidad (fig.18).

En este diagrama se puede observar que la variación de los valores experimentales de potencial de oxidación y reducción del disolvente son paralelos a los calculados termodinámicamente. Esto significa que los potenciales de oxidación y reducción corresponden a las siguientes reacciones electroquímicas:





con una gran sobretensión anódica y catódica, lo que implica un amplio dominio de electroactividad (aproximadamente 3 voltios).

NOTA: Cerca de la saturación se nota que el potencial de reducción del disolvente es más alto que los demás valores correspondientes a concentraciones menores que 4 mol Kg^{-1} . La recta de variación del potencial que se trazó en función de $p_a(\text{Li}_2\text{O})$ no toma en cuenta estos valores.

Figura 20: Voltamperograma trazado con electrodo giratorio de grafito para una solución de LiOH 2.08 mol Kg^{-1} . Barrido cíclico en sentido anódico.

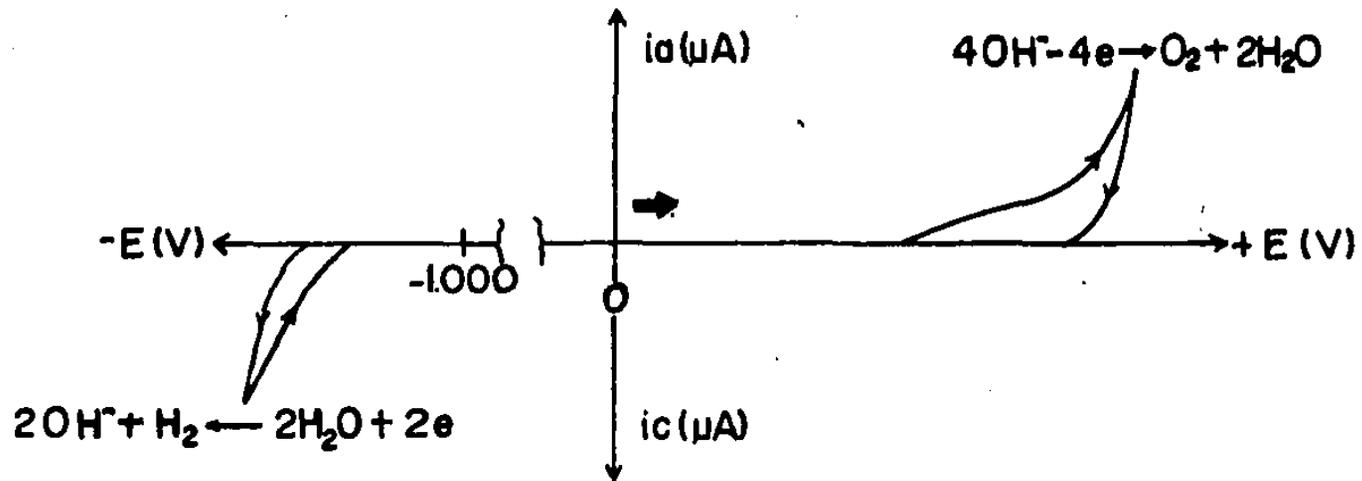


Tabla 8: Dominios de electroactividad experimentales obtenidos con electrodos de platino y grafito.

Concentración LiOH/mol Kg ⁻¹	4.85	3.57	2.08	1.08	0.54
pa(Li ₂ O)	13.9	14.4	15.3	16.3	17.4
E _{HgO/Hg} /(Li ⁺ /Li)	3.025	3.039	3.066	3.096	3.130

Electfodo de platino

E _c (V)/(HgO/Hg)	-0.940	-0.940	-0.960	-0.98	-0.950
E _c (V)/(Li ⁺ /Li)	2.085	2.099	2.110	2.120	2.180
E _a (V)/(HgO/Hg)	0.725	0.720	0.780	0.820	0.920
E _a (V)/(Li ⁺ /Li)	3.750	3.760	3.846	3.910	4.050

Electrodo de grafito

E _c (V)/(HgO/Hg)	-1.470	-1.580	-1.580	-1.600	-1.500
E _c (V)/(Li ⁺ /Li)	1.560	1.460	1.486	1.406	1.630
E _a (V)/(HgO/Hg)	1.340	1.360	1.380	1.380	1.360
E _a (V)/(Li ⁺ /Li)	4.365	4.399	4.446	4.476	4.490

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

CONCLUSIONES

Después de haber presentado las propiedades físicas de las mezclas concentradas agua-litina, se han determinado las actividades de los diferentes iones y moléculas que constituyen estas mezclas, a 25°C . Se ha podido mostrar que las actividades del protón y del ion óxido varían poco en función de la composición de las mezclas (y así se comportan como amortiguadores de estos iones), mientras que la actividad del ion alcalino varía notablemente. En lo que concierne a las especies moleculares, la actividad del agua varía poco con la composición del medio, lo que no ocurre con las actividades del óxido e hidróxido de litio.

Con el propósito de poder correlacionar las mezclas concentradas , por un lado, con las disoluciones acuosas diluidas, y por el otro, con el hidróxido fundido puro, se ha efectuado un estudio comparativo de todas estas actividades, que ha conducido a considerar a la actividad del óxido de litio como representativa de las propiedades ácido-básicas de las mezclas agua-litina.

La escala de basicidad, así elegida, ha sido utilizada para trazar los diagramas de potencial-basicidad de los sistemas correspondientes a la descomposición del disolvente. El intervalo de potencial correspondiente a esta descomposición ha sido de-

terminado a 25°C con los electrodos más usuales (platino, carbono y mercurio); en esta forma se ha podido conocer el dominio de potencial real en el cual se pueden realizar experimentos de electroquímica con compuestos introducidos en las mezclas agua-litina utilizadas como medios reaccionales. Todo esto ha requerido de la elección de un sistema de referencia de potencial; para evitar que la referencia dependa de la actividad de los iones, todos los potenciales han sido comparados al del sistema Li^+/Li y la determinación experimental de los potenciales ha sido realizada con respecto a un electrodo de "mercurio-óxido mercúrico", cuyo potencial es fácilmente calculable.

Este trabajo podría ser complementado con un estudio de las reacciones que ocurren en las mezclas concentradas agua-litina. Para esto sería necesario tomar como ejemplo el comportamiento químico y electroquímico de un elemento y verificar así la validez de las predicciones que se podrían hacer a partir del esquema teórico que se ha desarrollado.

A N E X O

ESTIMACION DE LA ACTIVIDAD DEL ION
H⁺ EN LAS MEZCLAS AGUA - LITINA

En esta parte del trabajo se trata de medir el pH de las soluciones agua-litina de diferentes composiciones por potenciometría utilizando el electrodo de vidrio.

1.- Significado de una medida de pH.-

Si se consideran dos disoluciones x y s, la diferencia de pH puede escribirse :

$$pH_x - pH_s = \frac{(E_x - E_s)F}{RT \ln 10} - \frac{(E_{jx} - E_{js})F}{RT \ln 10}$$

donde E_x y E_s son, respectivamente, las f.e.m. de las soluciones x y s medidos entre un electrodo de vidrio y un electrodo de referencia (generalmente calomel) y E_{jx} y E_{js} representan los potenciales en el contacto entre las soluciones x y s y la solución del electrodo de referencia. F, R y T son la constante de Faraday, la constante de los gases y la temperatura absoluta respectivamente.

Para determinar el pH de una disolución (por ejemplo la disolución x), se necesita conocer el pH de una disolución dada llamada estándar (por ejemplo la disolución s), el valor de $(E_x - E_s)$ (que se mide por potenciometría) así como el de $(E_{jx} - E_{js})$.

Los valores absolutos de E_{jx} y E_{js} no se pueden determinar

pero es posible minimizar la diferencia ($E_{jx} - E_{js}$). Esto se logra cuando la solución-muestra (x) es muy parecida a la solución estándar (s), sobre todo desde el punto de vista de la fuerza iónica.

2.- Medida del pH de disoluciones acuosas concentradas de litina.-

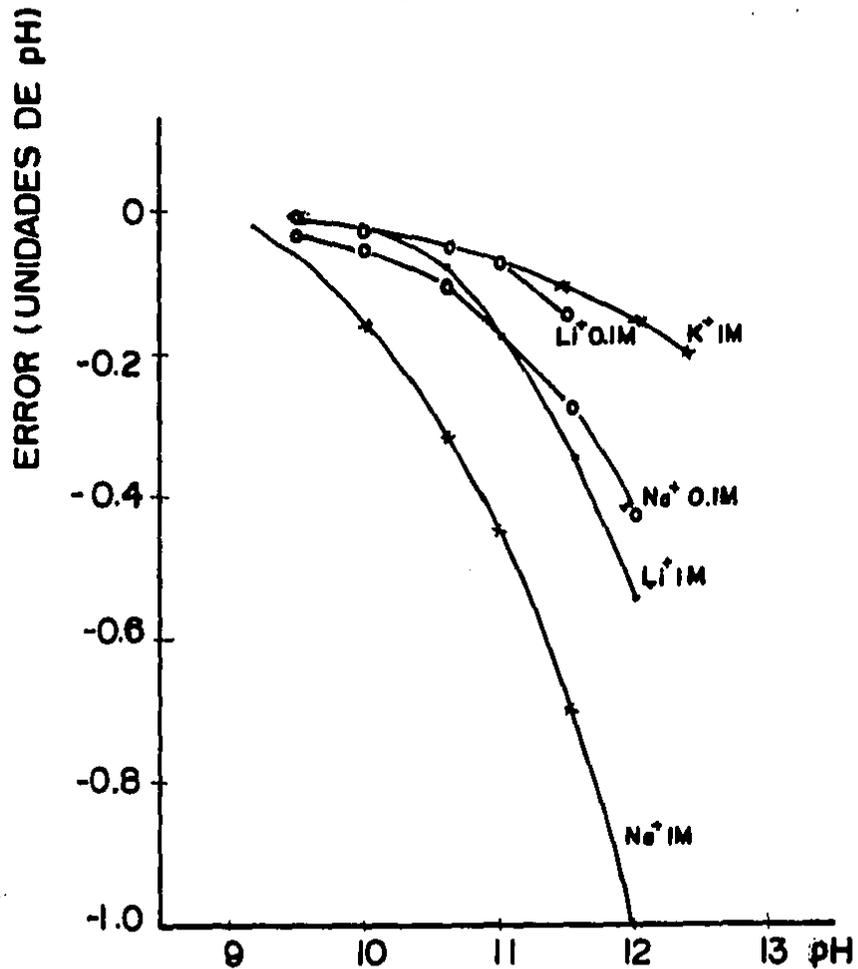
(a) Elección de una disolución estándar.-

Para la determinación de pH de disoluciones altamente alcalinas, Tuddenham y Anderson (17) recomiendan el uso de una solución estándar conteniendo 0.2 M de cloruro de calcio y 2M de cloruro de sodio saturada de hidróxido de calcio, a la cual asignan un pH de 11.82. En tal caso la diferencia de potencial de unión ($E_{jx} - E_{js}$) es mínima. Hemos escogido esta disolución estándar para la medida de los pH de disoluciones acuosas de litina de concentraciones entre 0.5 y 5 mol kg⁻¹. Se puede observar que la fuerza iónica de la disolución estándar es del orden de 2.5, un valor intermedio entre el intervalo de las fuerzas iónicas de las disoluciones de litina concentradas.

(b) Error alcalino.-

En disoluciones que contienen concentraciones de iones H⁺ muy bajas (pH > 10), las membranas de vidrio responden no solamente a cambios en la concentración de iones hidrógeno, sino también a la concentración de iones de metales alcalinos. La figura 21 (18) muestra el error de un electrodo de vidrio en solu-

Figura 21: Errores de electrodo de vidrio típico en soluciones alcalinas que contienen diversos cationes a 25°C.



ciones acuosas alcalinas que contienen varios cationes. El signo negativo del error significa que el pH medido con el electrodo de vidrio es más bajo que el valor verdadero.

(c) Técnica experimental.-

- Preparación de solución estándar ($pH = 11.82$).-

A una solución saturada de hidróxido de calcio se adicionó la cantidad apropiada de cloruro de sodio y cloruro de calcio para obtener una solución 2M en NaCl y 0.2M en $CaCl_2$. La pureza del hidróxido de calcio se pudo comprobar por valoración de la solución saturada utilizando biftalato de potasio como patrón primario y fenolftaleína como indicador. La concentración molar, así determinada, fue de 0.0204 ± 0.0002 , valor que coincide prácticamente con el encontrado en la literatura (0.0206) (17).

- Calibración del potenciómetro.-

El equipo se calibró con la disolución estándar ($pH 11.82$) a la temperatura de $25^{\circ}C$.

- Mediciones de pH.-

Una vez calibrado el potenciómetro se hicieron las medidas de pH de las diferentes disoluciones de agua-litina.

(d) Resultados y discusión.-

Los valores de pH medidos en función de la concentración de

litina están reunidos en la tabla 9 . A estos valores se les debe sumar el error alcalino para obtener el pH verdadero. Así, para una disolución de concentración 1 M del ion Li^+ , el error alcalino es del orden de una unidad para un pH de 12.7, lo que significa que el pH verdadero debe acercarse al valor $12.7 + 1 = 13.7$. Cuando la concentración del ion litio aumenta el error alcalino crece, lo que explica que a medida que aumenta la concentración de litina disminuye el valor de la lectura de pH. Si se suman valores crecientes de errores alcalinos a los pH medidos , cuando aumenta la concentración de litina, se puede admitir que se obtendrían valores reales de pH casi constantes y no muy lejos del valor de 13.7 correspondiente a una concentración de 1 mol Kg^{-1} .

TABLA 9

Concentración LiOH/mol Kg^{-1}	0.5	1.0	2.6	5.0
pH	12.98	12.70	12.26	11.85

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Chouaib, F., Heubel, P.H., Gómez Pedroso, A., Picard, G., y Tremillon, B. (en prensa).
- 2.- Chouaib, F., Picard, G. y Tremillon, B. (en prensa)
- 3.- Enciclopedia de Tecnología Química, Kirk-Othmer, Unión Tipográfica Editorial Hispanoamericana, México (1962).
- 4.- International Criticals Tables, Mc Graw-Hill, New York (1933).
- 5.- GMELINS Handbuch der anorg. Chem., 8^o ed. (1953)
- 6.- Tremillon, B., y Doisneau, R., J. Chim. Phys., 10 , 1379 (1974).
- 7.- Doisneau, R. y Tremillon, B., J. Chim. Phys., 11 , 1445 (1974).
- 8.- Lux, H., Z. Electrochem., 45 , 303 (1939).
- 9.- Flood, H., y Forland, T., Acta Chem. Scand., 1 , 592 (1947)
- 10.- Robinson, R.A. y Stokes, R. H., "Electrolyte Solutions", 2^o ed., Butterworths Publications Limited, Inglaterra (1959).
- 11.- Robinson, R. A., y Stokes, R. H., Trans. Faraday Soc. 45 612 (1949).

- 12.- Huston, R., y Buttler, J.N., J. Phys. Chem., 72 , 4263 (1968).
- 13.- Ives, D. J. G. y Janz, G.D., Reference Electrode, Ed. Academic Press, New York (1969).
- 14.- Lange's Handbook of Chemistry, 12^o ed., Mc Graw-Hill, New York (1979).
- 15.- Goret, J. y B. Tremillon, Electroch. Acta, 12, 1065 (1967).
- 16.- Gardi, A., Picard, G. y Chouaib, F., (en prensa).
- 17.- Bates, R., " Determination of pH theory and practice", John Wiley and Sons, Inc., New York (1973).
- 18.- Meites, L., " An Introduction to Chemical Equilibrium and Kinetics ", 1^o ed., Pergamon Press Ltd., Inglaterra (1981).