



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

UN ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA
CINETICA DE LA REDUCCION DE IONES
METALICOS EN SOLUCION ACUOSA CON
HIDROGENO A PRESIONES ELEVADAS

343

FRANCISCO JAVIER SOTO MARIN

INGENIERIA QUIMICA

1 9 7 4



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.

CLAS. 1074

ADR. ~~77~~

FECHA. Pers

PRGC.

318

311
ut. 311



QUINCA

A mis padres

A mis hermanos

A mi abuela y tía abuela paterna

A mi director de tesis.

M. en C. Fernando José Maldonado Mendoza.

INDICE

	Pág.
INTRODUCCION.....	1
I.- ASPECTOS TERMODINAMICOS	
1.1.EQUILIBRIO EN SOLUCIONES.....	2
1.1.1. Introducción y actividades iónicas....	2
1.1.1.1. Introducción.....	2
1.1.1.2. Teoría de Debye-Hückel.....	4
1.1.1.3. Actividades iónicas.....	7
1.1.2. Coeficientes de actividad.....	8
1.1.3. Constantes de equilibrio y formación de complejos.....	9
1.1.4. Magnitud de las constantes de equili- brio.....	13
1.1.5. Dependencia de las constantes de equi- librio con la temperatura.....	16
1.1.5.1. Isocora de Van't Hoff.....	21
1.1.6. Dependencia de las constantes de equi- librio y de los coeficientes de activi- dad con la presión.....	24
1.1.7. Valores de los coeficientes de activi- dad fuera del intervalo de validez de la teoría de Debye-Hückel.....	25
1.1.7.1. Soluciones usadas en la medi- da de las constantes de equi- librio.....	25
1.1.7.2. Cálculo de los coeficientes - de actividad.....	27
1.1.7.3. Corrección de las constantes de equilibrio por concentra- ción.....	29

1.2.	ENERGIA LIBRE ESTANDAR DE LAS REACCIONES..	30
1.2.1.	Reacciones en las que intervienen especies disueltas.....	30
1.2.2.	Efecto del pH.....	32
1.2.3.	Efecto del potencial de oxidación..	33
1.2.4.	Escala de hidrógeno.....	35
1.3.	REPRESENTACION GRAFICA DEL EQUILIBRIO.....	37
1.3.1.	Equilibrio entre sólidos.....	37
1.3.1.1.	El sistema Hierro-Oxido de Hierro.....	37
1.3.2.	Límites de estabilidad del agua....	40
1.3.3.	Diagrama pH-potencial.....	41
1.4.	EQUILIBRIO ENTRE IONES Y SOLIDOS.....	43
1.4.1.	Algunos sistemas típicos del equilibrio anterior.....	43
1.4.1.1.	Especies iónicas conteniendo hierro y óxido de hierro.....	43
1.5.	EQUILIBRIO ENTRE SOLIDOS Y IONES COMPLEJOS	45
1.5.1.	Ejemplo del sistema anterior.....	45
1.5.1.1.	Reacciones del sulfuro de plomo en agua.....	45
1.5.2.	Adsorción y reacciones en la interfase.....	51
2.-	CINETICA DE LAS REACCIONES HETEROGENEAS EN SOLUCION.	
2.1.	INTRODUCCION.....	54
2.1.1.	Reacciones controladas por transporte.....	55

2.1.1.1.	Teoria de Nernst.....	55
2.1.1.2.	Efecto de la temperatura.	57
2.1.1.2.2.	Efecto de la - agitación.....	57
2.1.1.3.	Defectos de la teoría de Nernst.....	58
2.1.1.4.	Consideraciones hidrodinámicas.....	60
2.1.1.5.	Determinación del mecanismo de reacción.....	65
2.1.1.5.1.	Efecto de la - temperatura...	68
2.1.1.5.2.	Rapidez de las reacciones in- termedias.....	69
3.-	PRECIPITACION DE METALES Y OXIDOS POR REDUCCION	
3.1.	TRATAMIENTO TERMODINAMICO.....	74
3.1.1.	Efecto de la formación de comple-- jos.....	75
3.1.2.	Coefficientes de actividad.....	80
3.1.3.	Representacion gráfica de la ter- modinámica de las reacciones de -- precipitación.....	85
3.1.4.	Agentes reductores distintos del - hidrógeno.....	94
3.2.	CINETICA DE LAS REACCIONES DE REDUCCION..	95
3.2.1.	Nucleación.....	96
3.2.2.	Reacciones entre sales metálicas e hidrógeno.....	97
3.3.	LA PRODUCCION DE POLVOS METALICOS.....	98
3.3.1.	Precipitación de cobre.....	100

3.3.2.	Precipitación de níquel.....	104
3.3.3.	Precipitación de cobalto.....	107
3.3.4.	Separación de metales durante la precipitación por hidrógeno.....	108
3.3.5.	Uso de catalizadores orgánicos en la precipitación de níquel.....	109
4.-	TECNICAS EXPERIMENTALES DISPONIBLES PARA ESTUDIAR ESTE TIPO DE REACCION.	
4.1.	INVESTIGACIONES REALIZADAS USANDO UN DISCO ROTATORIO.....	116
4.1.1.	Crítica de los resultados obtenidos usando discos rotatorios.....	116
4.2.	OTRAS INVESTIGACIONES USANDO TECNICAS EXPERIMENTALES DIFERENTES DE LAS DE DISCOS ROTATORIOS DEL SOLIDO	117
4.2.1.	Cinética y mecanismo de disolución de plata y oro en soluciones cianuro.....	117
5.-	TECNICA EXPERIMENTAL.....	121
5.1.	Descripción del equipo.....	121
5.1.1.	Reactor.....	121
5.1.2.	Purga de N ₂ y alimentación de H ₂ ...	122
5.1.3.	Termopar.....	123
5.1.4.	Instrumentación.....	123
5.2.	Condiciones experimentales.....	124
5.2.1.	Solución.....	124
5.2.1.1.	Tiempo de reacción.....	125
5.2.1.2.	Análisis Químico.....	125
5.3.	Procedimiento Experimental.....	126
5.3.1.	Muestreo.....	127

5.3.2. Análisis Químico.....	128
6.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	131
7.- DISCUSION DE RESULTADOS.....	136
CONCLUSIONES.....	139
FIGURAS Y TABLAS.....	143-172
APENDICE "A".....	173

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

La obtención de polvos metálicos por vía hidrometalúrgica ha estado en operación comercial desde hace más de 20 años. Numerosos estudios han sido realizados por diferentes investigadores de varios países; muchos - de ellos señalan que el proceso de reducción se debe iniciar necesariamente mediante un mecanismo de nucleación. Sin embargo, dado que los metales son prácticamente insolubles los conceptos básicos de la teoría clásica de la nucleación tales como grado de sobre saturación y ΔT - max. de sobre saturación parecen ser inaplicables. Ante tal situación resulta poco práctico el estudio experimental de esta primera etapa de la reacción de reducción.

En el caso de la obtención de polvo de níquel la mayoría de los investigadores concuerdan en que el mecanismo de la reacción es heterogénea y consecuentemente se requiere que el mismo níquel obtenido por algún otro medio o bien trazas de algún otro metal actúen como semilla. Este hecho demuestra que la nucleación juega un papel decisivo en el inicio de la reacción.

El objetivo de esta tesis fue el estudiar la -reacción de reducción de níquel con hidrógeno usando un método conductimétrico simultáneamente con el análisis -químico de la solución. La conductancia de una solución depende de la concentración y de la temperatura y consecuentemente cualquier disminución de níquel en la solu- ción quedaría registrado por un cambio brusco en la conductancia del sistema.

Particular atención fue prestada a la morfología del polvo de níquel formado. Los resultados obtenidos se discuten en función de la termodinámica y cinética de las reacciones heterogéneas.

1. ASPECTOS TERMODINAMICOS

1.1.EQUILIBRIO EN SOLUCIONES

1.1.1.INTRODUCCION Y ACTIVIDADES IONICAS

1.1.1.1. INTRODUCCION

Los iones y las moléculas no disociadas que componen una solución interaccionan recíprocamente de varias maneras. La intensidad con la cual lo hacen y los cambios que resultan en su comportamiento son de mucha importancia en el estudio de soluciones químicas. En general, la asociación ocurre entre iones de signo opuesto y las dos teorías que describen dicho comportamiento son:

a) La teoría de Debye-Hückel lo cual se aplica a soluciones muy diluidas y relaciona cuantitativamente el grado de la atracción interiónica con un cambio en los coeficientes de actividad de los iones. b) La segunda teoría trata la interacción como un equilibrio químico y describe la intensidad con la cual esto ocurre por medio de la constante de equilibrio. En este caso el producto de la asociación entre las dos clases de iones se denomina especie compleja.

La diferencia principal entre los dos tratamientos es que en la teoría de Debye-Hückel se calcula el grado de interacción entre los iones cargados opuestamente en términos de las fuerzas electrostáticas, sin tener en cuenta la naturaleza química de los iones. Para expresar la formación del complejo se requieren mediciones de las constantes de equilibrio y con estas se pue-

den calcular las actividades de las especies complejas, las concentraciones de las sustancias que interaccionan considerando todas las formas en las cuales existen en la solución en equilibrio, y los coeficientes de actividad de las especies complejas y simples presentes en equilibrio.

En el tratamiento de Debye-Hückel se considera que no hay interacción entre los electrones de los iones cargados opuestamente cuando se aproximan uno a otro suficientemente para poder interaccionar y el grado de asociación entre ellos puede predecirse. El tratamiento de la formación del complejo es meramente una exposición formal de números, y es por esa razón que se puede tratar la asociación entre iones y moléculas descargadas. La magnitud de las constantes de equilibrio puede ser discutida en términos de calor y cambios de entropía al asociarse y estas interpretadas en términos de interacciones electrónicas, polarización y cualquier otro fenómeno. El procedimiento inverso, es decir la predicción de las constantes de equilibrio a partir de dichas teorías raramente se hace.

La descripción de un sistema en términos de las constantes de equilibrio también requiere un conocimiento de los coeficientes de actividad y la manera como éstas varían va de acuerdo con el cambio en las condiciones del sistema. Esto tiene que ver, más bien con la teoría de soluciones diluidas de electrolitos fuertes.

1.1.1.2. TEORIA DE DEBYE-HÜCKEL.

Las consideraciones más o menos simples de la teoría de atracción interiónica se encuentran en la mayor parte de los libros de texto que tratan con la fisico química o electroquímica general. Tales tratamientos -- son generalmente satisfactorios para el caso de equili-- brio, con el cual estamos interesados, pero no así nece-- sariamente para situaciones en las cuales fuerzas exter-- nas son aplicadas, por ejemplo el movimiento de los io-- nes en un campo eléctrico. También, a menos que el sim-- bolismo sea específico algunas de las consideraciones -- teóricas más importantes involucradas, las cuales limi-- tan el campo de validez de las ecuaciones resultantes no son fáciles de visualizar.

Las consideraciones hechas al postular la teo ría han sido justificadas,¹ sin embargo, solamente se pre sentará en este trabajo un resumen general de las bases de la teoría y resultados obtenidos satisfactoriamente -- ya que sale de los objetivos de esta tesis.

El postulado básico de la teoría establece que cada ion puede ser considerado como rodeado por una at-- mósfera iónica de signo opuesto. Considerando un ion po-- sitivo aislado en una solución diluida de un electrolito binario, éste estará rodeado por iones cargados positiva y negativamente, pero a causa de la repulsión y atrac-- ción electrostática habrá, en base a un tiempo promedio, más iones negativos cerca del ion central positivo que -- otros iones posi'ivos. Este desbalance de cargas alrede-- dor del ion central es la atmósfera iónica, la cual ejer

ce una fuerza atractiva sobre el ion central.

Puesto que la solución total contiene una cantidad igual de cargas positivas y negativas la carga total de la atmósfera iónica rodeando al ion central se considera igual en magnitud y opuesta en signo a la carga del ion central. Se ha encontrado que el efecto de la atmósfera iónica sobre el ion es equivalente a la de un punto de carga simple de la misma magnitud que en el ion colocado a una distancia $1/k$ de éste, estando k dada por la ecuación siguiente:

$$k = \left(\frac{4 \epsilon}{D kT} \sum_i n_i z_i^2 \right)^{1/2} \quad (1.1)$$

ϵ es la carga en un electrón, D la constante dieléctrica de líquido, k la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, n_i y z_i el número por c. c. y la valencia de iones de la especie i . Si la concentración de estos iones es c_i g ion por litro, entonces se tiene la expresión

$$n_i = c_i N / 1,000$$

donde N es el número de Avogadro. Si se considera D como 76.8, es decir, el valor correspondiente para el agua y T igual a 298° ; entonces se tiene la expresión siguiente

$$1/k = 4.31 \times 10^{-8} / \left(\sum_i c_i z_i^2 \right)^{1/2} \text{ cm.} \quad (1.2)$$

Esta distancia es el espesor de la atmósfera iónica y depende de la concentración de todas las clases de iones presentes en la solución y de sus valencias. La definición de "fuerza iónica" de una solución, I , es:

$$I = 1/2 \sum_i c_i z_i^2 \quad (1.3)$$

La concentración de cada especie de iones presentes está multiplicada por su valencia elevada al cuadrado, el resultado de sumar y dividir el total en dos. Produce la expresión siguiente:

$$1/k = 4.31 \times 10^{-8} / \sqrt{(2I)} \quad (1.4)$$

La atmósfera iónica es la causa de que exista un potencial ψ_i en el punto del espacio ocupado por el ion central al cual rodea. Si la carga ejercida sobre este ion es $z_i \xi$, entonces el potencial está dado por la ecuación siguiente:

$$\psi_i = -z_i \xi k/D$$

Ahora bien, el ion central posee una cierta cantidad de energía debida al trabajo gastado en elevarlo hasta este potencial, y dicha energía será igual a la mitad del producto de su carga y el potencial. Para un g. ion de esta clase de ion considerado como centro de atmósfera iónica, existirán n individuos cargados, de tal manera que la energía quede expresada como:

$$E_i = -N z_i^2 \xi^2 k/2D \quad (1.5)$$

Este exceso de energía poseida por los iones, debida a que están rodeados por atmósferas iónicas, se cree que es la causa de las desviaciones de las soluciones salinas del comportamiento ideal.

1.1.1.3. ACTIVIDADES IONICAS

El potencial químico de un ion i en una solución ideal es:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln x_i$$

donde R es la constante de los gases y x_i es la fracción mol del soluto en la solución. Para una solución no ideal.

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln x_i + RT \ln f_i$$

donde a_i es la actividad del ion f_i es el coeficiente de actividad.

La diferencia entre las dos ecuaciones, $RT \ln f_i$, es la diferencia en el cambio de energía libre que acompaña la adición o eliminación de 1 g. ion de la especie dada desde un gran volumen de una solución ideal y una real.

Esta es igualada con E_i . Así

$$\ln f_i = -N z_i^2 \xi^2 k / 2RTD \quad (1.6)$$

Sustituyendo k , usando concentraciones de iones por litro y transformado a \log_{10} , dá

$$-\log f_i = \left[\frac{N^2 \xi^2 \sqrt{(\pi/1,000)}}{2 \cdot 303 R^{3/2}} \right] \frac{z_i^2 \sqrt{(\sum_i c_i z_i^2)}}{(DT)^{3/2}}$$

El término del paréntesis cuadrado consta de -- constantes universales y podemos reemplazarlo por A' . -- Usando la definición de fuerza iónica

$$-\log f_i = A''(DT)^{-3/2} z_i^2 \sqrt{I}$$

donde $A'' = A' \sqrt{2}$

a 25°C con $D = 76.8$, en agua, $A = A''(DT)^{-3/2} = 0.509$

1.1.2. COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

Las actividades individuales de los iones, así como los coeficientes de actividad individual no pueden ser medidos. Pueden sin embargo ser referidas a la actividad intermedia de los iones la cual es susceptible de medirse.

Si una molécula de un electrolito binario se -- disocia en ν iones, de las cuales ν_+ son cationes y -- ν_- aniones, entonces el coeficiente de actividad media de los iones f_{\pm} es relacionado con el coeficiente de -- actividad iónica individual por

$$f_{\pm} = \sqrt{\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}} \quad (1.8)$$

$$\log f_{\pm} = (\nu_+ \log f_+ + \nu_- \log f_-) / (\nu_+ + \nu_-)$$

Si las valencias de los iones son z_+ y z_-

$$\log f_{\pm} = (z_- \log f_+ + z_+ \log f_-) / (z_+ + z_-) \quad (1.9)$$

y de esta manera

$$-\log f_{\pm} = A_z + z_- \sqrt{I} \quad (1.10)$$

Las ecuaciones (1.7) y (1.10) representan la ley limitante de Debye-Hückel, aplicable a soluciones diluidas. Esto expresa que el alcance de la desviación de un ion del comportamiento ideal en un solvente dado está gobernado por la fuerza iónica de la solución y por las valencias de los iones presentes, independientemente de la naturaleza química de los iones.

Es posible calcular el coeficiente de actividad medio iónico por la ecuación (1.10) en el intervalo de concentraciones de la sal para el cual la ley limitante tiene validez. Este intervalo varía marcadamente, dependiendo de las valencias de los iones presentes, y aún en el caso de un electrolito univalente los resultados pueden llegar a ser inesactos en concentraciones superiores a 10^{-3} m. En tales soluciones diluidas no hay esencialmente diferencia entre el coeficiente de actividad basado en la fracción mol de los constituyentes de la solución y basado en concentraciones molares.

1.1.3. CONSTANTES DE EQUILIBRIO Y FORMACION DE COMPLEJOS

Considérese un metal M de valencia z_+ en una solución que contiene un anión L de valencia z_- . Cuando la solución es muy diluida el grado de asociación entre M y L puede ser expresado con una depresión del coeficiente de actividad de cada ion y calculada por la ecuación (1.10). Sin embargo a causa de las consideracio-

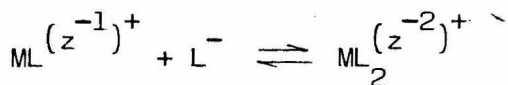
nes hechas en la derivación de la ecuación, esto es justificado solamente si no ocurre interacción electrónica entre las dos clases de ion. En muchos casos tal interacción ocurre hasta cierto punto y una serie de iones — complejos pueden ser formados. Puede también ocurrir interacción electrónica entre los iones metálicos y moléculas neutras presentes en la solución, conduciendo nuevamente la formación del complejo. EN el caso general L es conocido como un ligando y los complejos son formados por este paso.

Cada paso puede expresarse por una constante de equilibrio:

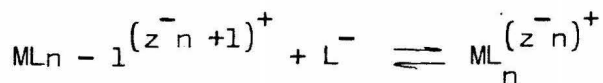
$$z = 1$$



$$K_1 = \frac{\{ML(z^{-1})^+\}}{\{M^{z+}\} \{L^-\}}$$



$$K_2 = \frac{\{ML_2(z^{-2})^+\}}{\{ML(z^{-1})^+\} \{L^-\}}$$



$$K_n = \frac{\{ML_n(z^{-n})^+\}}{\{ML_{n-1}(z^{-n+1})^+\} \{L^-\}}$$

El número máximo de iones de L los cuales pueden ser complejados con M^{z+} es n, y n es el número de coordinación de M^{z+} . Una constante de equilibrio del compuesto está definida como sigue:



$$\beta_2 = \frac{\{ML_2^{(z-2)+}\}}{\{M^{z+}\}\{L^-\}^2}$$

$$\beta_2 = K_1 K_2$$

En general

$$\beta_m = K_1 K_2 K_3 \dots K_m$$

Si el ligando es una molécula descargada, amoníaco, por ejemplo, el equilibrio se va por el mismo camino, pero la carga de cada ion complejo es z^+ .

Los factores que controlan las cantidades absolutas y relativas de cada especie que contiene el metal, y las cantidades de ligandos libres, presentes en la solución son; (i) los valores de todas las constantes de equilibrio; (ii) la concentración total del metal $[M(t)]$ presentes en todas las formas (iii) la concentración total del ligando $[L(t)]$; (iv) la relación de estas dos concentraciones; (v) el coeficiente de actividad de cada especie que toma parte en el equilibrio. Con una concentración total constante de metal en solución conforme la

concentración total de ligando es incrementada desde cero, se forma primero el complejo ML. Esta concentración se eleva y entonces ML_2 es producido, si se sigue incrementando la concentración se van produciendo complejos más altos.

El grado de formación de un complejo ML_m es de finido como

$$\alpha_{ML_m} = \frac{[ML_m]}{[M(t)]}$$

pero si están presentes complejos polinucleares, es decir complejos que contienen más de un átomo de metal en cada ion o molécula, la concentración de cada uno debe ser multiplicada por el número de átomos de metal contenidos en éste.

El número promedio de ligandos \bar{n}_L se define como

$$\bar{n}_L = \frac{([L(t)] - [L])}{[M(t)]}$$

Esta es la concentración de ligandos combinados en complejos divididos por la concentración total del metal, y es de particular importancia en la medición de las constantes de equilibrio.

Cuando se escriben las reacciones químicas que representan el equilibrio es conveniente ignorar la solvatación de las especies que toman parte. En soluciones acuosas los iones metálicos son fuertemente hidratados y el ligando puede en muchos casos ser visto como reempla-

zando una molécula de agua en una posición de coordinación alrededor del átomo metálico. Por ejemplo el ion $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ tiene los cuatro grupos amoniaco acomodados en las cuatro esquinas de un cuadrado con el átomo de cobre en el centro, siendo la molécula plana el grupo amoniaco puede ser acomodado sucesivamente reemplazando moléculas de agua en las mismas posiciones.

Algunas clases de ligandos pueden ocupar dos - posiciones de coordinación semejantes, y son conocidos - como ligandos bidentados. Como por ejemplo la dietilen-- diamina, $\text{H}_2\text{N}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{NH}_2$ y los iones carbonato y sulfa-- to. Los dos últimos aniones pueden también tomar un ion hidrógeno en uno de los dos centros reactivos, llegando a ser iones bicarbonato y bisulfato, los cuales son monog dentados.

1.1.4. MAGNITUD DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Recientemente se han hecho considerables pro-- gresos en la medición, sistematización e interpretación y explicación de los valores de las constantes de equili-- brio para la formación de complejos en solución. 2-7. -- Los metales pueden ser clasificados en dos grupos princi-- pales, el primero dando los complejos más estables con - elementos tales como el oxígeno, nitrógeno o fluor y el segundo dando los complejos más estables con elementos - tales como fósforo, arsénico, azufre, cloro, etc. Esta - división y las regularidades en el manejo encontradas en cada grupo son causadas por la clase de electrones y or-- bitales que están disponibles en el ion metálico y el li-- gando para formar la ligadura química lo cual da una elg

vación en la estabilidad del complejo. Un factor adicional importante, es sin embargo, el número de posiciones de coordinación ocupadas por el ligando. La estabilidad de un complejo formado por un ligando bidentado es considerablemente más grande que la que sería esperada de un complejo equivalente formado por un ligando monodentado químicamente similar.

La constante de equilibrio está relacionada al cambio de la energía libre estandar de la reacción, ΔG° , por la isocora de Van't Hoff

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

y a su vez ésta depende de los cambios de entalpia y entropia estandar, ΔH° y ΔS° respectivamente,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

El cambio de entalpia estandar es una medida del cambio en el contenido de calor de los reactivos y productos cuando el complejo es formado, y éste; está determinado por la clase de unión química formada entre el ion metal y el ligando. En el caso de un ligando monodentado simplemente cargado, el valor de ΔH° varía entre +5 y -5 kcal./mol por cada paso, pero para iones covalentes fuertes esta puede ser tan grande como -20 kcal./mol.

El cambio de entropia estandar en la formación del complejo, a diferencia del cambio de entalpia es sensible a la estructura del medio ambiente del complejo. -

En soluciones acuosas de electrolitos ΔS° es normalmente positiva. Este hecho es más bien inesperado debido a la desorganización de la estructura del agua rodeando el complejo. El cambio de entropía positivo que resulta de esta desorganización es usualmente mucho más grande que el cambio de entropía negativo debido a la conversión de la entropía translacional del ion metálico separado y el ligando a la contribución de la entropía vibracional y rotacional del ligando del complejo. Si el ligando está cargado negativamente la neutralización de carga en la formación del complejo reduce el número de iones en el sistema, el cual afecta el cambio de entropía, así como también la reducción neta en el número de moléculas de agua coordinadas. Estos resultados en el cambio de entropía positiva dan un complejo más estable.

La asociación de unión metálico con un ligando monodentado descargado no reduce el número de los iones presentes en el sistema, y hay poca reorientación de las moléculas de agua. En este caso ocurre un cambio de entropía relativamente pequeño, o de la misma manera un cambio de entropía negativo cuando se forma el complejo.

El valor de ΔS° es generalmente el factor más importante que controla la estabilidad de los complejos. Algunos valores de entropías estandar de asociación entre iones metálicos y aniones a 25°C. se dan en la tabla No. 1.

TABLA No. 1

VALORES DE ENTROPIAS ESTANDAR DE ASOCIACION ENTRE IONES METALICOS Y ANIONES A 25°C.

Complejo	Entropia de Asociación e.u.	Referencia
CdCl^+	$+12.2 \pm 0.8$	8
CdBr^+	$+ 8.8 \pm 0.4$	8
CdI^+	$+ 4.3 \pm 1.1$	8
PbCl^+	$+11.6 \pm 0.6$	8
PbBr^+	$+ 9.4 \pm 0.5$	8
PbI^+	$+ 7.8 \pm 0.4$	8
MnSO_4	$+22.6 \pm 1.0$	9
CoSO_4	$+16.6 \pm 0.5$	9
NiSO_4	$+21.7 \pm 0.7$	9
ZnSO_4	$+24.4 \pm 1.8$	9

Tales datos indican que las entropias estandar de formación de cationes en solución acuosa tienden a hacerse más positivos a temperaturas mayores en tanto que la de los aniones llegan a ser más negativos. En general, se ve que al aumentar la temperatura, mientras más positivo sea el cambio de entropia de formación del complejo más estable será el mismo.

1.1.5. DEPENDENCIA DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO CON LA TEMPERATURA.

A temperaturas diferentes a 25°C el cambio de entalpia estandar en la reacción, ΔH_T^0 esta dado por

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \left(\frac{\delta \Delta H^\circ}{\delta T} \right)_P dT \quad (1.11)$$

Similarmente, el cambio de entropía estandar se puede escribir como

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \left(\frac{\delta \Delta S^\circ}{\delta T} \right)_P dT \quad (1.12)$$

El cálculo de ΔG° a temperaturas elevadas requiere el - conocimiento del camino por el cual se lleva a cabo el - cambio de entalpia y entropia así como la variación de éstas con la temperatura, si se supone que la presión es constante, para valores diferentes de 1 atm. el efecto de la presión en los valores de ΔH_T° y ΔS_T° también debe ser considerado.

El cambio de entalpia en la reacción depende - de las entalpias de las sustancias que toman parte. El - valor del contenido de calor, o entalpia es definido co- mo

$$H = E + PV$$

donde E es la energía interna total, P la presión y V el volumen del sistema. Para elevar la temperatura una dife- rencial dT a volumen constante, la cantidad de calor re- querido dqv es

$$dq_v = dE = C_v dT$$

puesto que

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$$

A presión constante

$$dq_p = dH = C_p dT$$

puesto que

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

De estas definiciones de capacidades caloríficas se puede relacionar el cambio en la capacidad calorífica total en una reacción y la variación del calor de la reacción con la temperatura. Si el estado inicial del sistema es I y el estado final es II y escribimos

$$\Delta C_v = (C_v)_{II} - (C_v)_I$$

$$\Delta E = E_{II} - E_I$$

$$\Delta H = H_{II} - H_I$$

entonces sustrayendo las ecuaciones correspondientes a los estados final e inicial,

$$\Delta C_v = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_v \quad (1.13)$$

$$\Delta C_p = \left(\frac{\delta \Delta H}{\delta T} \right)_p \quad (1.14)$$

Estas son la ley de Kirchhoff. La capacidad calorífica de 1 g del sistema es el calor específico, pero para propósitos teóricos la capacidad calorífica de 1 molécula g es requerida y C_p y C_v denotan estas capacidades caloríficas molares. La última está relacionada con el cambio de entropía del proceso como sigue:

$$\Delta S = q/T$$

donde q es la cantidad de calor absorbida. A presión constante esta cantidad de calor es igual a ΔH , así que

$$\Delta S = \Delta H/T$$

Entonces, de (1.14)

$$\frac{\delta C_p}{T} dT = \left(\frac{\delta \Delta H}{T \delta T} \right)_p dT = \left(\frac{\delta \Delta S}{\delta T} \right)_p dT$$

Ahora es posible sustituir ΔC_p en las ecuaciones (1.11) y (1.12) refiriéndose a la reacción química considerada. Los valores ΔH_T° y ΔS_T° a cualquier temperatura son:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT \quad (1.15)$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT \quad (1.16)$$

Sustituyendo en la ecuación,

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

dá

$$\begin{aligned} \Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_{p^{\circ}} dT - T \Delta S_{298}^{\circ} \\ - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_{p^{\circ}}}{T} dT \end{aligned} \quad (1.17)$$

La expresión

$$\frac{1}{T} \int_{298}^T \Delta C_{p^{\circ}} dT - \int_{298}^T \frac{\Delta C_{p^{\circ}}}{T} dT$$

la cual es conocida como energía libre de Gibbs, $\Delta \text{fef}_T^{\circ}$, la cual puede escribirse

$$\Delta \text{fef}_T^{\circ} = \frac{1}{T} \int_{298}^T \Delta C_{p^{\circ}} dT - \int_{298}^T \frac{\Delta C_{p^{\circ}}}{T} dT - \Delta S_{298}^{\circ} \quad (1.18)$$

sustituyendo en (1.17) da

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + T \Delta \text{fef}_T^{\circ} \quad (1.19)$$

y

$$\log K_T = - \frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{2.303 RT} - \frac{\Delta \bar{r}_{ref}^{\circ}}{2.303 R} \quad (1.20)$$

La constante de equilibrio puede ser obtenida de (1.20) para cualquier temperatura con tal que la función de energía libre de Gibbs estandar de la reacción sea conocida; es decir con tal que el cambio estandar ΔC_p° en la capacidad calorífica de reacción a presión constante sea conocido.

Aunque las funciones de energía libre están disponibles para muchas reacciones, la mayor parte de ellas no son conocidas para equilibrio en solución acuosa. Siendo así, es necesario hacer suposiciones aproximadas de $\log K_T$ para tales reacciones, las cuales son de importancia en sistemas hidrometalúrgicos.

1.1.5.1. ISOCORA DE VAN'T HOFF

La ecuación de Gibbs-Helmholtz puede ser escrita

$$\Delta G^{\circ} - \Delta H = T \left(\frac{\partial \Delta G^{\circ}}{\partial T} \right)_p$$

y la variación de la constante de equilibrio con la temperatura puede ser obtenida sustituyendo $-RT \ln K$ por ΔG° . Esto da la isocora de Van't Hoff

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1.21)$$

la cual en su forma integrada es

$$\log K_T = - \frac{\Delta H}{2.303 R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) + \log K_{298} \quad (1.22)$$

Esta ecuación solamente puede ser usada si ΔH es tomada como constante entre la temperatura T y 298° , puesto que si la variación de ΔH con la temperatura es conocida, ΔC_p° puede ser calculada de (1.15). La suposición de que ΔH puede ser reemplazada por ΔH_{298}° a todas las temperaturas es equivalente a suponer que ΔC_p° tiende a cero.

Los valores de ΔH° , ΔS° , ΔC_p° son obtenidos por el camino usual. En ausencia de datos suficientes de capacidad calorífica es mejor asumir que ΔC_p° es una constante que asumir que está en cero. La ecuación (1.18) entonces llega a ser

$$\Delta f_{ef_T}^\circ = \frac{\Delta C_p^\circ}{T} \int_{298}^T dT - \Delta C_p^\circ \int_{298}^T \frac{dT}{T} - \Delta S_{298}^\circ \quad (1.23)$$

y la integración

$$\Delta f_{ef_T}^\circ = \frac{\Delta C_p^\circ}{T} (T-298) - \Delta C_p^\circ (\ln T - \ln 298) - \Delta S_{298}^\circ \quad (1.24)$$

Combinando esta ecuación con la (1.20) da

$$\log K_T = - \frac{\Delta H_{298}^\circ}{2.303 R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) + \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \left[\frac{1}{2.303} \left(\frac{298}{T} - 1 \right) \right] + \log K_{298} \quad (1.25)$$

Esto es equivalente a asumir que ΔH° para la reacción varía linealmente con la temperatura.

Claramente, los errores en los valores de $\log K_T$ introducidos por la suposición que $\Delta C_p^\circ = 0$ y usando la isocora de Van't Hoff dependen de los tamaños relativos de la entalpia y la capacidad calorífica en la ecuación (1.25). Si ΔH_{298}° es grande el error es pequeño, pero fue señalado anteriormente que el cambio de entalpia en muchos complejos en el equilibrio es pequeño. Los cambios de la capacidad calorífica en tales reacciones son generalmente del orden de +50 a -50 cal./mol grado a 25°C y el valor de ΔH_{298}° es del orden de 2 kcal. el error introducido en el valor de $\log K_T$ puede ser 1 ó 2 unidades a temperaturas elevadas.

Hay poca información actualmente en lo concerniente a valores de ΔC_p° , ΔH° , ΔS° para reacciones complejas, en unos cuantos casos los valores de las constantes de equilibrio son conocidos en pequeños intervalos de temperatura y esto significa que ΔC_p° puede ser calculado considerando que ΔH° es una función lineal de la temperatura. Los valores obtenidos son, sin embargo, muy sensibles a pequeños errores en las constantes de equilibrio. Así, en relación con el examen termodinámico de procesos hidrometalúrgicos a temperaturas muy por encima de 25°C es la mayor parte de los casos insatisfactoria. En efecto, los cálculos se llevan a cabo usualmente en datos válidos a 25°C y los resultados se aplican a temperaturas entre 210° ó 250°C.

1.1.6. DEPENDENCIA DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO Y DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD CON LA PRESION.

La variación de la constante de equilibrio para una reacción a temperatura constante está dada por

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T = - \Delta V^\circ / RT \quad (1.26)$$

donde ΔV° es el cambio de volumen molal parcial para la reacción. El valor de este y también el cambio en los volúmenes de los iones disueltos y moléculas pasando del estado estandar de la solución dada a la solución de mas alta presión es pequeño. Así, el efecto de la presión en las constantes de equilibrio en soluciones acuosas es pequeño debajo de la presión crítica.

La ecuación para la dependencia de la presión del coeficiente de actividad de una especie i , γ_i , es

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_T = (V_i - V_i^\circ) / m_i RT$$

donde V_i es el volumen molal parcial de i en solución, V_i° el volumen molal parcial de i en el estado estandar, y m_i el número de moles de i en un mol de soluto. El efecto de la presión de los coeficientes de actividad de substancias disueltas también será pequeño por consiguiente.

En los procesos hidrometalúrgicos las presiones usadas nunca son mayores de 100 atm.; y estas conclusiones son justificadas. A muy altas presiones, por su-

puesto, éste no es el caso.

1.1.7. VALORES DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD FUERA DEL INTERVALO DE VALIDEZ DE LA TEORIA DE DEBYE-HÜCKEL.

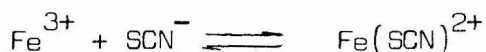
La teoría de Debye-Hückel es válida para soluciones muy diluidas solamente, $10^{-3}M$ o más diluidas, y en el intervalo de temperatura hasta $100^{\circ}C$. No hay ninguna teoría similar que permita la predicción adecuada de los coeficientes de actividad de especies iónicas en soluciones más concentradas. Los valores en tales soluciones, sin embargo, son necesarios porque las concentraciones en los procesos hidrometalúrgicos son usualmente más grandes que $10^{-3}M$, y también debido a las condiciones experimentales que son usualmente empleadas para determinar los valores de las constantes de equilibrio de reacciones complejas.

1.1.7.1. SOLUCIONES USADAS EN LA MEDIDA DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO.

Cuando se trató con las bases teóricas de las constantes de equilibrio, se usaron las actividades de las sustancias que toman parte. Definiendo el grado de formación de un complejo y el número de ligandos promedio, fueron empleadas las concentraciones. Los métodos de medida de las constantes de equilibrio usualmente involucran variaciones de la relación de concentración del ligando al ion metal, con la última constante obtenida y midiendo la cantidad de ligando complejado o la cantidad de ion metal complejado a cada relación. Los experimen-

tos son repetidos a un número de concentraciones totales de ion metal. Así, durante cada serie de mediciones la fuerza iónica total de la solución variará y esto llevará a cambios en los coeficientes de actividad de todos los iones presentes en solución. Las constantes de equilibrio cambiarán por consiguiente en una manera muy difícil de tener en cuenta.

Para evitar esta variación es usual tener presente en la solución una concentración relativamente alta de otra sal, comunmente 0.2 -2 M, tal que los cambios de la fuerza iónica total durante los experimentos son - despreciablemente pequeños. Si las constantes de equilibrio son medidas a distintas fuerzas iónicas totales es posible extrapolar los valores para obtener datos para - valores de la fuerza iónica total igual a cero; es decir para todos los coeficientes de actividad iguales a la -- unidad. La selección del método para ser usado por la - extrapolación esta aún en discusión; sin embargo el elec- trolito soporte debe ser inerte, es decir, estos iones no de- ben tomar parte en cualquier reacción la cual competa ~ con el equilibrio que está siendo estudiado. Los perclo- ratos alcali - metal o nitratos son generalmente emplea- dos, puesto que ninguno de estos aniones forma complejos con la mayor parte de los metales. Este puede no ser -- siempre el caso, sin embargo, y es necesario tener en -- cuenta que fue usado un electrolito soporte cuando se re- quieren cálculos exactos de las constantes de equilibrio. Por ejemplo, si complejos de tiocianato de hierro ferri- co están siendo usados para solvente de experimentos de extracción se puede asumir que el valor de K_1 se refiere a la reacción



implicando el ion férrico hidratado simple. Sin embargo, si el valor fue obtenido usando una solución fuerte de nitrato el equilibrio puede en efecto ser



si el complejo de nitrato de hierro tiene apreciable estabilidad con respecto al hierro hidratado simple los dos valores de K_1 diferirán significativamente.

1.1.7.2. CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

En la obtención de la ecuación de Debye-Hückel (1.10) se supuso que los iones eran simples puntos cargados, los cuales no ocupaban volumen alguno en la solución, pero si la concentración de soluto es apreciable, entonces debe suponerse que los iones se acercan unos a otros frecuentemente, hasta una distancia "a". La ecuación se transforma en:

$$-\log f_{\pm} = Az + z - \sqrt{I} / (1 + Ba^{\circ} \sqrt{I}) \quad (1.27)$$

en la cual B es otra constante. Sin embargo, si la solución contiene mezclas de electrolitos la ecuación es termodinámicamente inconsistente para usarse en el cálculo de los coeficientes de actividad.⁸ Además la distancia entre los iones no se conoce, y aunque a° es algunas veces referido como el parámetro del tamaño del ion, esta no es la suma de los dos radios iónicos tal como se determinó por cualquier otro método.

Con el fin de eliminar tales parámetros pseudo-fundamentales, se ha sugerido usar ecuaciones del tipo

$$-\log f_{\pm} = A z^2 \sqrt{I} - \beta I \quad (1.28)$$

en donde $z^+ = z^-$, y β es una constante empírica para el sistema en particular, escogida convenientemente a partir de la línea recta que se ajuste a los datos experimentales disponibles. Para ecuaciones con parámetros no susceptibles de ajustarse Guntelberg 9 sugirió la ecuación:

$$-\log f_{\pm} = A z^2 \frac{\sqrt{I}}{(1 + \sqrt{I})} \quad (1.29)$$

y aunque no es muy exacta se puede usar para soluciones que contienen varios electrolitos. Una aplicación de esta es:

$$-\log f_{\pm} = A z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2 I \right) \quad (1.31)$$

la cual concuerda con los valores determinados de los coeficientes de actividad medios, teniendo una desviación promedio cercana al 2% en soluciones 0.1M y menor en soluciones más diluidas. 10. La ecuación (1.31) corresponde a la (1.27) con $a^{\circ} 4.2 - 4.4 A^{\circ}$ sobre $I = 0.1$. Se ha sugerido 11, que la constante 0.2 en la ecuación (1.31) sea reemplazada por 2.0 para electrolitos con $z^+ = z^- = 2$.

Aunque tales ecuaciones han sido ampliamente usadas en estudios de asociación de iones en soluciones, la relación más usada es una extensión de la ecuación -

de Debye-Hückel, la cual es la (1.27), la cual contiene un término lineal adicional, (1.28).

$$-\log f_{\pm} = \frac{Az + z - \sqrt{I}}{1 + B a^{\circ} \sqrt{I}} - CI \quad (1.32)$$

Esta tiene dos parámetros arbitrarios, a° y c , la última depende del tipo de carga y coeficiente de interacción para el electrolito. Por esta razón la ecuación puede ajustarse a una línea recta en un intervalo amplio de concentraciones, y de este modo se puede usar con certeza para extrapolaciones relativamente grandes. Es necesario, sin embargo, disponer de suficiente información experimental en un intervalo amplio de concentraciones para permitir que C y a° sean estimadas con exactitud.

1.1.7.3. CORRECCION DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO POR CONCENTRACION

La ecuación (1.32) puede usarse para calcular la variación de las constantes de equilibrio con la fuerza iónica total de la solución. La corrección debe hacerse teniendo en cuenta la variación de los coeficientes de actividad de cada una de las especies que toman parte en el equilibrio con respecto a la fuerza iónica total. Considerando K_1 escrita como

$$K_1 = \frac{[ML^{(z-1)^+}] f_{ML}}{[M^{z+}] [L^-] f_M f_L}$$

el término coeficiente de actividad es $f_{ML} / f_M f_L$. Pero ya que las ecuaciones para calcular los coeficientes de actividad dan el mismo resultado para todos los iones

que tienen la misma carga y valores similares de a° , el término del coeficiente de actividad dependerá de un valor Δz definido en términos generales (K_n) como

$$\Delta z^2 = z_{ML_n}^2 - z_{ML_{n-1}}^2 - z_L^2$$

El parámetro C en (1.32) diferirá para cada ion producido por la formación del complejo, y ΔC está definida como:

$$\Delta C = C_{ML_n} - C_{ML_{n-1}} - C_L$$

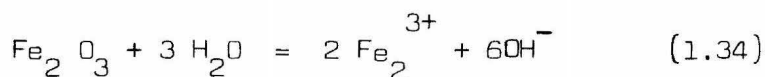
El valor de K_n a dilución infinita, está dado entonces por

$$\log K_n^\circ = \log K_n - \frac{A \Delta z^2 \sqrt{I}}{1 + B a^\circ \sqrt{I}} - I \Delta C \quad (1.33)$$

1.2. ENERGIA LIBRE ESTANDAR DE LAS REACCIONES Y GENERALIDADES

1.2.1. REACCIONES EN LAS QUE INTERVIENEN ESPECIES DISUELTAS

Considérese el siguiente ejemplo: el óxido férrico cuando esta en contacto con agua pura se disolverá hasta cierto punto,



La constante de equilibrio para la reacción está dada por

$$K = \frac{\{Fe^{3+}\}^2 \{OH^{-}\}^6}{\{Fe_2O_3\} \{H_2O\}^3}$$

pero puesto que; las actividades del óxido férrico puro y el agua líquida pura son la unidad entonces.

$$K = \{Fe^{3+}\}^2 \{OH^{-}\}^6$$

Como el sólido es muy poco soluble, los coeficientes de actividad de ambas clases de ion son unitarias y la constante de equilibrio estequiométrica K se puede relacionar con el producto de solubilidad K_{SO} , el suscrito 0 indicando que ambos iones férrico e hidróxido no forman complejos en la solución.

La energía libre estandar de la reacción es

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= 2 \Delta G^{\circ} Fe^{3+} + 6 \Delta G^{\circ} OH^{-} - \Delta G^{\circ} Fe_2O_3 - 3 \Delta G^{\circ} H_2O \\ &= (2 \times -2.53) + (6 \times -37.6) - (-177.1) - (3 \times -56.69) \\ &= 116.51 \text{ K cal.} \end{aligned}$$

Esta, está relacionada con la constante de equilibrio - por la ecuación:

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

donde R es la constante de los gases = 1.987 cal./grado y T es la temperatura absoluta. Así a 25°C.

$$116.51 \times 10^3 = -1.987 \times 298.16 \times 2.303 \log K$$

$$\log K = - 35.4 = \log \left\{ \text{Fe}^{3+} \right\}^2 \left\{ \text{OH}^- \right\}^6$$

El producto de solubilidad $K_{SO} = \left\{ \text{Fe}^{3+} \right\} \left\{ \text{OH}^- \right\}^3$ así que

$$\log K_{SO} = - 42.7$$

Este valor referido a los iones férrico e hidróxido en equilibrio con la fase sólida hematita, Fe_2O_3 pero si las determinaciones experimentales del producto de solubilidad se llevan a cabo condensando la especie más soluble $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en equilibrio con la solución, entonces la energía libre estandar de formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es - 166.0 kcal., dando

$$\log K_{SO} = - 37.15$$

Esto está de acuerdo con los valores corregidos publicados a dilución infinita.

1.2.2. EFECTO DEL pH

Del producto de solubilidad del Fe_2O_3 se ve - que

$$\begin{aligned} \log \left\{ \text{Fe}^{3+} \right\} &= - 42.7 - 3 \log \left\{ \text{OH}^- \right\} \\ &= - 0.7 - 3\text{pH} \end{aligned} \quad (1.35)$$

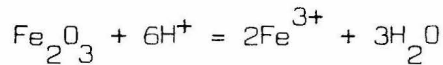
Puesto que

$$\log \left\{ \text{H}^+ \right\} + \log \left\{ \text{OH}^- \right\} = - 14$$

y

$$\text{pH} = - \log \left\{ \text{H}^+ \right\}$$

La solubilidad de la hematita en agua es por consiguiente dependiente del pH, y la ecuación (1.34) representa la reacción:



1.2.3. EFECTO DEL POTENCIAL DE OXIDACION

Existen dos clases de reacciones, las cuales implican potenciales de electrodo de un ion aislado debido a un equilibrio tal como se representa en la siguiente ecuación:



y la otra un equilibrio "redox" entre dos iones en solución tal como



En esta se ha usado la convención Europea de signo; la reacción se escribe con el estado oxidado a la izquierda y el estado reducido a la derecha.

El valor del potencial E está dado por la ecuación

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\left\{ \text{Estado Reducido} \right\}}{\left\{ \text{Estado oxidado} \right\}} \quad (1.36)$$

Para un electrodo de un ion aislado la actividad del metal es unitaria, así que en el caso de un metal M de valencia z

$$E_{M^{z+}, M} = E_{M^{z+}, M}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (1.37)$$

donde $a_{M^{z+}}$ es la actividad de los iones metálicos en solución. E° es el potencial de electrodo estandar, correspondiente al valor de H cuando $a_{M^{z+}}$ es la unidad. En el caso de un anion el elemento libre con actividad unitaria es el material oxidado, así que consecuentemente:

$$E_{A^{-}} = E_{A^{-}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{-}} \quad (1.38)$$

Una reacción redox implica dos iones, y ninguno necesariamente debe tener actividad unitaria. El valor de E depende entonces de la relación de las actividades de los iones, y E° corresponde al valor cuando sus actividades son iguales.

El valor de E depende del de cambio de energía libre que ocurra durante la reacción de acuerdo con las ecuaciones siguientes:

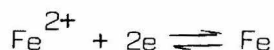
$$- \Delta G = zEF$$

$$- \Delta G^{\circ} = zE^{\circ}F = RT \ln K$$

donde K es la constante de equilibrio para la reacción. Así E° puede ser calculada a partir del cambio de la

energía libre estandar.

En la reacción



$$\Delta G^\circ = \Delta G_{\text{Fe}}^\circ - \Delta G_{\text{Fe}^{2+}}^\circ - 2\Delta G_e^\circ$$

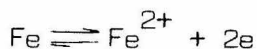
Si suponemos $\Delta G_e^\circ = 0$, entonces

$$\Delta G^\circ = 0 - (-20.30) - 0 = 20.30 \text{ Kcal.}$$

Como la reacción implica dos electrones, $z = 2$, y F , el Faraday, es 23.06 kcal. por volt-equivalente gramo. así

$$E^\circ = -20.30/46.12 = -0.441 \text{ v}$$

En la convención Americana del signo la ecuación química se debe escribir



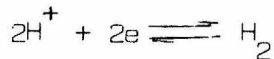
$$\Delta G^\circ = \Delta G_{\text{Fe}^{2+}}^\circ - \Delta G_{\text{Fe}}^\circ = -20.30 \text{ kcal.}$$

$$E^\circ = +0.441 \text{ v}$$

1.2.4. ESCALA DE HIDROGENO

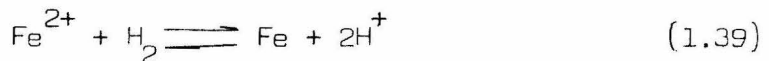
Los métodos bosquejados anteriormente permiten relacionar los potenciales de electrodo con los cambios de energía libre que ocurren durante la reacción. No es posible medir el potencial de un electrodo aislado, sino

que el potencial de una celda está constituido por dos o más electrodos. De esta manera, solo es posible medir diferencias entre potenciales de electrodo; siendo entonces necesario tomar un potencial de referencia el cual puede ser arbitrariamente cero. Normalmente se toma el electrodo de hidrógeno normal como un electrodo perfectamente reversible y siendo la fugacidad del hidrógeno gaseoso igual a 1 atm. en una solución de iones hidrógeno con actividad unitaria. Desde el punto de vista práctico esto se puede lograr con un electrodo de platino platinizado, al cual se le hace burbujear gas hidrógeno a 760 mm. de presión, sumergido en una solución en la cual los iones hidrógeno tienen actividad unitaria, y la cual no contiene ninguna otra sustancia que pueda afectar el potencial del electrodo de platino. El potencial entre el electrodo y la solución se considera igual a cero en todas las temperaturas. La reacción en el electrodo de hidrógeno será



Pero puesto que $E_{\text{H}^+}^{\circ}, 1/2\text{H}_2 = 0, \Delta G^{\circ} = 0$. Adicionalmente el estado estandar del hidrógeno había sido tomado como gas H_2 a 1 atm. de presión, y consecuentemente por definición $\Delta G^{\circ}\text{H}^+ = 0$, y $\Delta S^{\circ}_{\text{H}^+} = 0$ para todas las temperaturas.

El valor de $E_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}}^{\circ} = -0.441$ v, será por lo tanto el potencial estandar referido a la escala del hidrógeno y a la reacción.



cuando el hidrógeno gaseoso está a fugacidad unitaria o bien, cuando la presión parcial del hidrógeno es una atm.

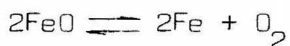
Puesto que cada reacción redox está formada por un electrodo oxidante con un electrodo reductor y además la reacción química está balanceada de tal forma que el número de electrones tomados es igual al número de electrones liberados en las reacciones de los dos electrodos, entonces la energía libre de formación de los electrones no aparecerá en los cálculos del cambio de la energía libre estandar de la reacción, de esta manera puede tomarse como cero, tal como se supuso anteriormente.

1.3. REPRESENTACION GRAFICA DEL EQUILIBRIO

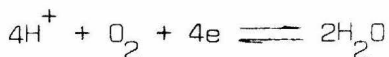
1.3.1. EQUILIBRIO ENTRE SOLIDOS

1.3.1.1. EL SISTEMA HIERRO - OXIDO DE HIERRO

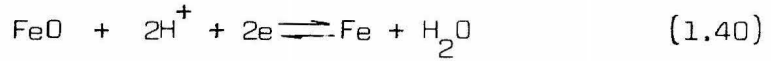
Fe-FeO. Las regiones de estabilidad del hierro, óxido ferroso (ustita), magnetita (Fe_3O_4), y hematita (Fe_2O_3) serán considerados. Estos sólidos tienen estructuras cristalinas bien definidas. La oxidación del hierro a FeO puede representarse por



Puesto que se considera que la reacción tiene lugar en agua, se debe cambiar esta ecuación con la que representa el equilibrio del agua



para dar



Esto muestra la dependencia del pH de la reacción de Fe para formar óxido.

El cambio de la energía libre estandar de esta reacción es

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta G^\circ_{\text{Fe}} + \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G^\circ_{\text{FeO}} - 2 \Delta G^\circ_{\text{H}^+} \\ &= 0 - 56.69 + 58.4 - 0 = + 1.7 \text{ Kcal} \end{aligned}$$

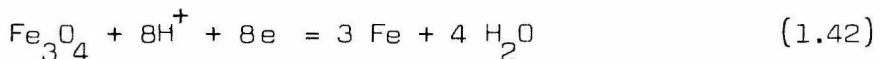
Así que el potencial estandar es

$$E^\circ = - \Delta G / zF = - 1.7 / (2 \times 23.06) = - 0.037 \text{ v}$$

Cuando todas las reacciones no están a actividad unitaria E para la reacción está dada por

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\{\text{Fe}\} \{\text{H}_2\text{O}\}}{\{\text{FeO}\} \{\text{H}^+\}^2} \\ &= E^\circ - \frac{0.591}{2} \log \frac{1}{\{\text{H}^+\}^2} \\ &= E^\circ - 0.591 \text{ pH} = - 0.037 - 0.0591 \text{ pH} \quad (1.41) \end{aligned}$$

Fe - Fe₃O₄. La reacción puede ser escrita



$$\Delta G^{\circ} = (4 \times -56.69) - (-242.4) = +15.6 \text{ Kcal.}$$

$$E^{\circ} = -15.6 / (8 \times 23.06) = -0.0846 \text{ v}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{8} \log \frac{1}{\{H^{+}\}^8}$$

$$= -0.0846 - 0.0591 \text{ pH} \quad (1.43)$$

FeO - Fe₃O₄. La reacción es

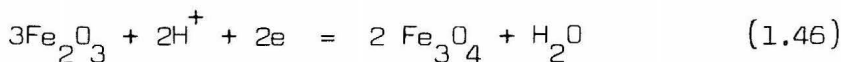


$$\Delta G^{\circ} = (3 \times -58.4) + (-56.69) - (-242.4) = 10.5 \text{ Kcal.}$$

$$E^{\circ} = -105 / (2 \times 23.06) = -0.228 \text{ v}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{\{H^{+}\}^2}$$

$$= -0.228 - 0.0591 \text{ pH} \quad (1.45)$$



$$\Delta G^{\circ} = (2 \times -242.4) + (-56.69) - (3 \times -177.1) = -10.2 \text{ Kcal.}$$

$$E^{\circ} = +10.2 / (2 \times 23.06) = 0.221 \text{ v}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{\{H^{+}\}^2}$$

$$= 0.221 - 0.0591 \text{ pH} \quad (1.47)$$

1.3.2. LIMITES DE ESTABILIDAD DEL AGUA

Las ecuaciones de la (1.31) a la (1.38) muestran como los potenciales de las reacciones varían con el pH de la solución. Sin embargo, el agua por sí misma es estable solamente dentro de ciertos límites de potenciales de oxidación o reducción, produciéndose oxígeno e hidrógeno cuando éstos son excedidos.

El límite superior de estabilidad del agua puede calcularse en base a la reacción



$$\Delta G^\circ = - 113.38 \text{ kcal}$$

$$E^\circ = + 113.38 / (4 \times 23.06) = 1.229 \text{ v}$$

$$E = 1.229 - \frac{0.0591}{4} \log \frac{1}{\{\text{H}^+\}^4} - \frac{0.0591}{4} \log \frac{1}{P_{\text{O}_2}} \quad (1.49)$$

Si la fugacidad de oxígeno es unitaria, es decir para propósitos prácticos la presión parcial de oxígeno gaseoso es 1 atm., el último término desaparece así que

$$E = 1.229 - 0.0591 \text{ pH} \quad (1.50)$$

El límite inferior de estabilidad del agua es obtenido similarmente usando la reacción de media celda



puesto que no están involucrados otros materiales en la reacción. La presencia de agua está implicada en el término H^+ , el cual es obtenido del agua por si mismo.

El valor de $E^0 = 0$

Entonces

$$E = 0 - \frac{0.0591}{2} \log \text{pH}^2 = 0.0591 \text{ pH} \quad (1.52)$$

Nuevamente, considerando la fugacidad de hidrógeno unitaria

$$E = - 0.0591\text{pH} \quad (1.53)$$

1.3.3. DIAGRAMA pH-POTENCIAL

Los datos para el sistema hierro - óxido de hierro en agua pueden ahora ser representados gráficamente. La figura (1.1) muestra todas las líneas importantes. La ecuación (1.41) para la oxidación de hierro a FeO está situada por encima de la del equilibrio hierro- Fe_3O_4 , así el hierro se oxida hasta Fe_3O_4 a un potencial más bajo que el requerido para formar FeO , consecuentemente el FeO no se formará. La transformación del FeO a Fe_3O_4 no es por eso importante. Debe recalarse que la conclusión de que el óxido de hierro no puede formarse cuando

el hierro es oxidado a 25° en agua es cierta solamente -
bajo condiciones en las cuales el equilibrio termodinámico

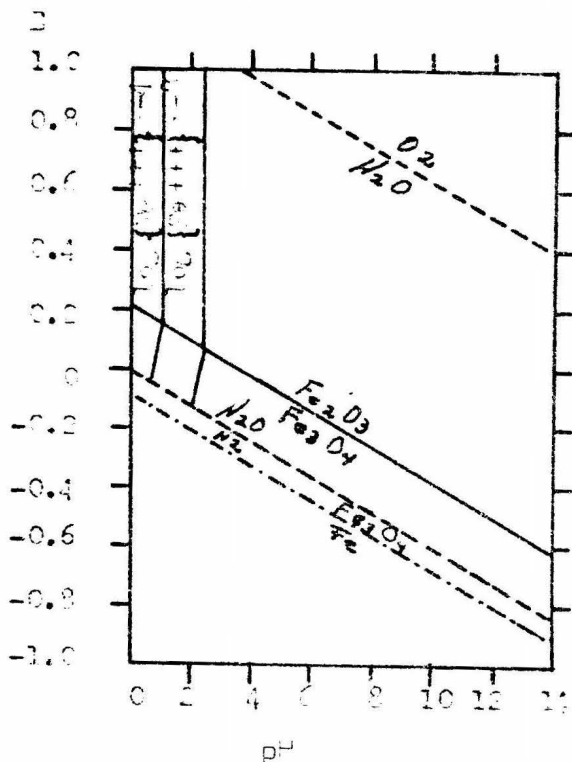


Figura (1.1). Actividad del hierro (ferrico) en equilibrio con hematita y magnetita y representación del equilibrio entre los óxidos y hierro a 25°C. y 1 atm. de presión.

co es fácilmente obtenido. La posibilidad permanece de - que éstos pudieran ser producidos como un compuesto metaestable intermedio de una reacción.

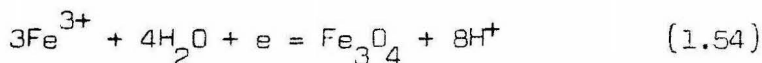
1.4: EQUILIBRIO ENTRE IONES Y SOLIDOS

1.4.1. ALGUNOS SISTEMAS TÍPICOS DEL EQUILIBRIO ANTERIOR

1.4.1.1. ESPECIES IONICAS CONTENIENDO HIERRO Y OXIDO DE HIERRO

La ecuación (1.35) da la relación entre la actividad de los iones férricos en equilibrio con Fe_2O_3 , y pH. Debido a que ésta no implica oxidación o reducción, el $\log \{ \text{Fe}^{3+} \} = -4$, $\text{pH} = 1.1$ para todos los valores de E, y si $\log \{ \text{Fe}^{3+} \} = -8$, $\text{pH} = 2.4$.

Considerando ahora el equilibrio entre iones férrico y magnetita, la reacción es



Esto da

$$E = 0.337 + 0.177 \log \{ \text{Fe}^{3+} \} + 0.472 \text{pH} \quad (1.55)$$

Si las condiciones bajo las cuales la actividad del ion férrico permanece constante se cumplen, este valor puede combinarse con el pH de equilibrio en el límite $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$, y la forma en la cual ambos, potencial y pH deben variar para mantener la actividad del ion constante puede entonces conocerse.

Si el $\log \{ \text{Fe}^{3+} \} = -4$ el pH en el límite es 1.1 y $E = 0.15$. La pendiente de la línea dentro de la región de estabilidad de magnetita y agua es entonces la que se muestra en la figura 1.1. Las líneas de actividad constante de una especie iónica particular se muestran como un grupo de líneas paralelas cuya pendiente cambia cuando cruza un límite entre sólidos conteniendo el elemento en diferentes estados de valencia.

Se conocen diferentes especies iónicas conteniendo hierro, y las constantes de equilibrio han sido medidas a partir de las cuales las energías libres en un medio especificado pueden obtenerse. Estas son Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})^+$, HFeO_2^- , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, FeO_2^- . A fin de mostrar diagramáticamente que especies están presentes en una solución, es necesario graficar las líneas de actividad constante para cada uno de estos iones.

El resultado puede mal interpretarse a menos que se sepa que no pueden estar presentes otros sólidos o iones que contengan hierro. Aunque este es raramente el caso, se puede mencionar por ejemplo, que a muy altos potenciales de oxidación un ion ferrato púrpura puede ser formado si el valor del pH es adecuado. No existen datos termodinámicos para esto, y la línea de equilibrio pertinente puede ser trazada solo muy aproximadamente.

De mayor importancia es el efecto que la presencia de aniones distintos del hidroxilo en la solución tiene en los iones metálicos. Por ejemplo, en presencia

de iones cloruro o nitrato, iones complejos conteniendo hierro, oxígeno y cloruro o nitrato pueden formarse. La forma más simple para tratar con sistemas de esta clase es usar las constantes de equilibrio, para calcular las concentraciones de las diferentes especies bajo las condiciones importantes, cuando éstas son conocidas.

1.5. EQUILIBRIO ENTRE SOLIDOS E IONES COMPLEJOS

1.5.1. EJEMPLO DEL SISTEMA ANTERIOR

1.5.1.1. REACCIONES DE SULFURO DE PLOMO EN AGUA

Muchos sulfuros, los cuales son minerales importantes, son inestables cuando se exponen a un medio ambiente oxidante. De hecho este método es por lixiviar los metales de los minerales, y es también importante, cuando los sulfuros de plomo son concentrados por los procesos de flotación espumación, durante los cuales el sulfuro, como galena, puede sufrir una variedad de alteraciones las cuales son controladas por el pH y el potencial de oxidación del medio acuoso.

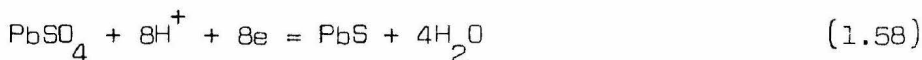
Los iones que contienen azufre y que son termodinámicamente estables en agua a apreciable concentración a temperaturas al rededor de 25° son S^{2-} , HS^- y SO_4^{2-} . Además, H_2S y azufre elemental pueden estar presentes. Cualquier otro anion debe producirse en concentraciones muy bajas o como productos metaestables de una reacción de oxidación. 12. Los límites de estabilidad de las diferentes fases sólidas de los iones conteniendo plomo deben calcularse considerando que solamente esos productos estables se forman cuando la galena es oxidada en agua. En la práctica se encuentra que los sulfuros tienden a -

producir primero los oxiácidos inferiores del azufre, tales como tiosulfato y politionatos, los cuales sufren reacciones posteriores, y aunque la presencia de estos es de importancia práctica, se pueden omitir cuando se desea construir un diagrama simple.

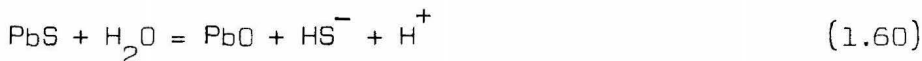
Las reacciones posibles entre la galena, agua, y oxígeno deben ser divididas en grupos: (i) aquellas que involucran equilibrio entre PbS y PbO ó PbSO₄; (ii) una reacción que involucra ambos PbO y PbSO₄; (iii) reacciones en las cuales iones plúmbita, HPbO₂⁻ se forman; - (iv) reacciones que envuelven plomo elemental.



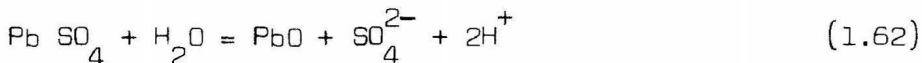
$$E = 0.450 + 0.0074 \log \left\{ \text{SO}_4^{2-} \right\} - 0.074\text{pH} \quad (1.57)$$



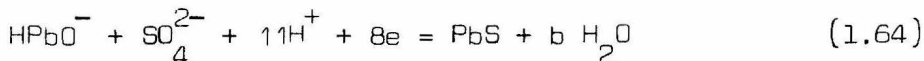
$$E = 0.298 - 0.059 \text{ pH} \quad (1.59)$$



$$\log \left\{ \text{HS}^- \right\} = - 26.96 + \text{pH} \quad (1.61)$$



$$\log \left\{ \text{SO}_4^{2-} \right\} = - 20.61 + 2 \text{ pH} \quad (1.63)$$



$$E = 0.564 + 0.0074 \log \left\{ \text{HPbO}_2^- \right\} + 0.0074 \log \left\{ \text{SO}_4^{2-} \right\} - 0.081 \text{ pH} \quad (1.65)$$



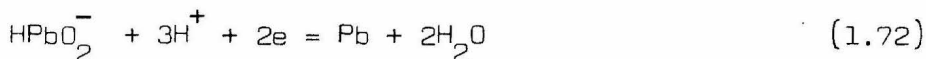
$$\log \left\{ \text{HPbO}_2^- \right\} = - 15.32 + \text{pH} \quad (1.67)$$



$$E = - 0.546 - 0.059 \log \left\{ \text{HS}^- \right\} - 0.059 \text{ pH} \quad (1.69)$$



$$E = 0.247 - 0.059 \text{ pH} \quad (1.71)$$



$$E = 0.0702 = 0.89 \text{ pH} + 0.0295 \log \left\{ \text{HPbO}_2^- \right\} \quad (1.73)$$

Quando el diagrama pH-potencial se traza, se requieren grupos de líneas para las ecuaciones que involucran actividades de iones así como el E y el pH.

La oxidación de galena para producir óxidos de plomo e iones sulfato ocurre lentamente, y puede proceder solo hasta un cierto límite a causa de la reacción entre el óxido de plomo y los iones sulfato para formar sulfato de plomo. Un valor razonable de la actividad de los iones sulfato en solución es 10^{-8}M , en cuyo caso la ecuación (1.57) llega a ser

$$E = 0.391 - 0.074 \text{ pH} \quad (1.57a)$$

También (1.63) llega a ser

$$\text{pH} = 6.31 \quad (1.63a)$$

La reacción entre el sulfuro de plomo y el agua para formar iones HS^- puede ocurrir solo en pequeño grado en cualquier valor de pH, como muestra la ecuación — (1.61). Así pues, la reacción (1.60) puede ignorarse.

En el caso de la reacción (1.64) produciendo plumbito e iones sulfato, también puede considerarse que la actividad del ion sulfato es 10^{-8}M , en cuyo caso

$$E = 0.505 + 0.0074 \log \left\{ \text{HPbO}_2^- \right\} - 0.081 \text{ pH} \quad (1.65a)$$

La concentración de iones plumbito en equilibrio con galena depende por eso tanto del E y pH, y la ecuación — (1.65a) será un grupo de líneas paralelas, cada una correspondiente a una concentración particular. Cuando se considera una carga de sulfuro puro en agua pura la concentración de iones plumbito a altos valores de pH, puede ser tomada como aproximadamente igual a la concentración de iones sulfato. Nuevamente para propósitos de — ilustración, la actividad del ion plumbito se supondrá igual a 10^{-8}M . Entonces el potencial será:

$$E = 0.446 - 0.081 \text{ pH} \quad (1.65a)$$

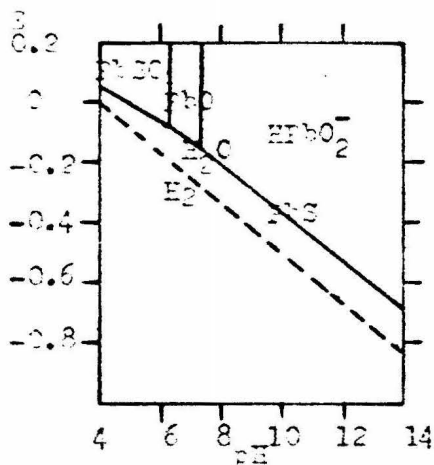


Figura (1.2). Parte de un diagrama agua - plomo - azufre, 25°C. Actividades de SO_4^{--} y HPbO_2^- : 10^{-8}M .

Esta actividad de iones plumbito estará en equilibrio — con PbO a un pH de 7.32 como se muestra por (1.67).

La reacción que involucra la presencia de plomo elemental, (ecuación 1.69) muestra que solamente — puede existir plomo junto con sulfuro de plomo solucio— nes fuertemente reductoras, si la actividad de los iones HS^- es apreciable. Las reacciones importantes son aquellas entre el plomo y el óxido o iones plumbito. Si se supone que la actividad de los iones plumbito es 10^{-8}M — la ecuación (1.73) será:

$$E = 0.466 - 0.98 \text{ pH} \quad (1.73a)$$

A valores bajos de pH iones de plomo son producidos en la solución, y para valores altos del potencial de oxidación existirán regiones de estabilidad de los óxidos Pb_3O_4 y PbO_2 . Esto puede ser tratado de la misma manera que fue usada para el sistema óxido de hierro y no está incluido en la figura (1.2). Se muestra un número mínimo de líneas en atención a la claridad, pero el desplazamiento de líneas que incluyen un término para una actividad de ion puede deducirse de la ecuación (1.63). La posición del equilibrio entre el óxido y el sulfato de plomo depende de la actividad de los iones sulfato como se muestra en la tabla No. 2

TABLA No. 2

SO_4^{2-} M	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}	10^{-8}	10^{-9}
pH	9.30	8.30	7.30	6.30	5.81

El plomo contenido en las capas superficiales del sulfuro pueden por lo tanto empezar a disolverse en valores de pH arriba de 5 como resultado de las reacciones separadas. Si la superficie ha sido cambiada a el óxido de plomo esta se disolverá para dar una concentración de equilibrio de plumbito la cual depende del pH de la solución. Alternativamente, el sulfuro de plomo se puede disolver y oxidar simultáneamente, (ecuación (164)), siendo las concentraciones de equilibrio de ambos iones plumbito y sulfato interdependientes.

1.5.2. ADSORCIÓN Y REACCIONES EN LA INTERFASE

Las reacciones en la interfase sólido líquido son importantes no solo por que ellas controlan la operación de lexiviación y precipitación sino por que también determinan la adsorción preferente de los reactivos orgánicos en el sólido durante la disolución. El etil xantato de potasio, por ejemplo, es ampliamente usado como un colector en los procesos de flotación-espumación para -- concentrar minerales de plomo. Este se adsorbe por sí solo en la superficie del sulfuro, haciéndolas hidrofóbicas, y de este modo las partículas de sólido adheridas a las burbujas de gas pasan a través de la suspensión, concentrándose como en la superficie líquida. Sin embargo, los iones etil xantato pueden solo interaccionar con superficies que han sido oxidadas; estos no pueden ser adsorbidos en la superficie PbS la cual corresponde al estado estandar del sólido por simple reemplazo del sulfuro y también, cuando la concentración de iones plumbito los cuales pueden existir en equilibrio con sulfuro de plomo. puede elevarse hasta $10^{-5}M$. la superficie del sólido es tan inestable que el xantato no puede permanecer adsorbido. La operación de flotación de minerales puede ser interpretada con argumentos similares a los usados anteriormente en conjunto con el conocimiento de las reacciones con los reactivos orgánicos bajo condiciones de oxidación y reducción similares. 13.

REFERENCIAS

- 1.- H.S. HARNED and B.B. OWEN, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, 3rd edition, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1958.
- 2.- F.J.C. ROSSOTTI and H. ROSSOTTI, The determination of Stability Constants, McGraw-Hill, New York, 1961.
- 3.- L.G. SILLEN and A.E. MARTELL, Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Chemical Society (London), Special Publication No. 17, 1964.
- 4.- J. LEWIS and R.G. WILKINS (editors), Modern Coordination Chemistry, Interscience, London, 1960.
- 5.- F. BASOLO and R.G. PEARSON, Mechanisms of inorganic Reactions, Wiley, New York, 1958.
- 6.- C.B. MONK, Electrolytic Dissociation, Academic Press London, 1961.
- 7.- G.H. NANCOLLAS, Quart. Rev. Chem. Soc. (London), -- 1960, 14, 402.
- 8.- E.A. GUGGENHEIM, Thermodynamics, North Holland Publ. Amsterdam, 1949.
- 9.- E. GUNTELBERG, Z. phys. Chem., 1926, 123, 243.
- 10.- C.W. DAVIES, J. Chem. Soc. (London), 1938, 2093.

- 11.- E.A. GUGGENHEIM, Discuss. Faraday Soc., 1957, 24, - 53.
- 12.- G. VALENSI, Compt. rend. 2^{me} Réunion Comité Intern. Kinetics Electrochem., Milan, 1950, 51.
- 13.- A.R. BURKIN, M.J. ROGERS and G.J.E. HAZEL, Proceedings of the 7th International Mineral Processing Congress, 1964, Gordon & Breach. New York 1964, p. 337.

2. CINETICA DE LAS REACCIONES HETEROGENEAS EN SOLUCION

2.1. INTRODUCCION

Dos tipos de reacciones heterogeneas, son de importancia en hidrometalurgia, una en la cual un sólido reacciona con reactivos en solución y disueltos; y la segunda en la que dos sustancias en solución reaccionan con otra en una superficie sólida, siendo el sólido inalterado por sí mismo. En la práctica, situaciones más complicadas frecuentemente ocurren; por ejemplo muchas reacciones de lixiviación disuelven uno o más elementos de un cristal para dejar también un producto de reacción insoluble. Considerando la segunda clase de reacción un sólido frecuentemente actúa como un catalizador para la reducción de unión metálico por hidrógeno en solución. La complicación en este caso ayuda a que se lleve a cabo la reacción, porque el metal producido se deposita en la superficie sólida.

El proceso global puede dividirse en las siguientes etapas: (i) Transporte de los reactivos en solución a la interfase sólido-líquido; (ii) Adsorción de reactivos a la superficie; (iii) Reacción en la superficie; (iv) Desorción de los productos solubles de la reacción; (v) Transporte de los productos solubles fuera de la interfase sólido-líquido. Las etapas (i) y (v) son controladas por la rapidez de difusión de las especies del soluto y, en un sistema agitado por la hidrodinámica del sistema. Las etapas (ii), (iii) y (iv) pueden ser consideradas como procesos controlados químicamente.

2.1.1. REACCIONES CONTROLADAS POR TRANSPORTE

2.1.1.1. TEORIA DE NERNST

Nernst considera que los procesos químicos que ocurren en la interfase son siempre mucho más rápidos — que al menos uno de los procesos de transporte, así que la rapidez de la reacción es "controlada por un fenómeno de transporte". En el caso más simple, la reacción entre un ion simple y el sólido es tan rápida que el equilibrio es alcanzado instantáneamente, así que la concentración, c_1 , del reactivo, de la interfase permanece muy pequeña. La rapidez en la cual la reacción ocurre está controlada por la velocidad a la cual el reactivo alcanza la interfase. Si la solución está bien agitada la concentración c en el volumen de la solución es uniforme, y el gradiente de concentración que se tiene entre los valores c y c_1 se toma entre una película delgada, estacionaria, del líquido de espesor " δ ". Si la superficie del sólido es A , por la ley de Fick el número, dN , es decir de moléculas de soluto el cual cruza desde el volumen de la solución hasta la superficie del sólido en el tiempo dt es proporcional al gradiente de concentración normal a la superficie, dc/dy :

$$dN = -DA(dc/dy)dt$$

El factor de proporcionalidad, D , es el coeficiente de difusión cuyas dimensiones son $(\text{longitud})^2/(\text{tiempo})$. Si el sólido está en contacto con un volumen V de solución, entonces

$$-dc/dt = (DA/V)(dc/dy)$$

Nernst considera que el gradiente de concentración es lineal y expresado por la ecuación $(c - c_1) / \delta$, de este modo se tiene

$$-dc/dt = DA(c - c_1)/V\delta \quad (2.1)$$

y la constante de velocidad de primer orden k está dada por

$$k = DA/V\delta \quad (2.2)$$

La constante de velocidad por unidad de área y por unidad de volumen, K_T , puede determinarse experimentalmente (el subíndice T indica que la constante de velocidad está referida a una reacción controlada por transporte). Similarmente si el coeficiente de difusión para la reacción se conoce, entonces el espesor δ , de la capa a través de la cual ocurre la difusión, puede también calcularse ya que

$$K_T = KV/A = D/\delta \quad (2.3)$$

Para un gran número de reacciones en agua a 20°C , δ , es del orden de 3×10^{-3} cm., el hecho que el valor sea aproximadamente el mismo para una variedad de reacciones que son químicamente totalmente diferentes ese hecho es consistente con la suposición de que las velocidades son controladas por un proceso de difusión. La magnitud del valor es físicamente improbable, sin embargo, puesto que esto implica una película de difusión alrededor de 50,000 moléculas de grueso. Aparentemente es improbable que el sólido pueda ejercer cualquier efec

to importante en una molécula de agua separada de esta - este película es idéntica con la película de líquido, la cual es retenida por la superficie del sólido cuando el líquido fluye.

2.1.1.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA

El efecto de la temperatura en el valor de k_T puede ser usado como argumento para apoyar la teoría de Nerst de las reacciones heterogeneas. Si el valor de δ es independiente de la temperatura, entonces dk_T/dT será igual a la rapidez de cambio del coeficiente de difusión con la temperatura. La energía de activación para el fenómeno de difusión a 25°C varía entre 2900 y 6500 cal/mol dependiendo tanto del soluto y del solvente, así que el incremento de energía observado, E_A , para un proceso controlado por transporte sería del orden de 4000 cal/mol. - los resultados experimentales reportados en la literatura indican que este es el caso. El incremento crítico de energía en una reacción heterogenea es el equivalente de la energía de activación en una reacción homogenea, - estando determinado por la ecuación de Arrhenius.

$$E_A = RT^2(d \ln k/dT)$$

2.1.1.2.2. EFECTO DE LA AGITACION

Aumentando la velocidad de agitación disminuirá el espesor de la capa de agua adherida a la superficie del sólido, disminuyendo el valor de δ y trayendo -

como consecuencia un aumento en la velocidad de la reacción. Para un valor dado de la velocidad de agitación - el valor de k depende de las dimensiones y la geometría del sistema. Si el sólido reaccionando es un polvo suspendido es necesario considerar un movimiento relativo - entre las partículas y el líquido, y éste es fuertemente influenciado por las turbulencias.

En suspensiones el aumento de la velocidad de reacción con la velocidad de agitación (revoluciones por minutos) es exponencial y en cuyo caso el exponente "a" es menor o igual a la unidad. En un sistema simple, por ejemplo, ácido benzoico disolviéndose en una solución de hidróxido de sodio, se ha encontrado que los valores de k son inversamente proporcionales a la velocidad de agitación, esto es $a = 1$.

Considerando que un gran número de sólidos son insolubles en el solvente puro pero reaccionan para dar productos solubles, entonces bajo las mismas condiciones experimentales se disolverán con idéntica rapidez si las velocidades son controladas solamente por la velocidad de transporte del soluto a la superficie del sólido. Se ha encontrado que es el caso del mercurio, cadmio, zinc, cobre, plata, hierro, níquel, y cobalto disolviéndose en soluciones acuosas de yodo. 2,3,4. En el caso especial del zinc $a = 0.56$. 4.

2.1.1.3. DEFECTOS DE LA TEORIA DE NERNST

Existe muchos sistemas en los que las reaccio-

nes entre sólidos y solutos son controladas químicamente, (al menos en parte). Aún en el caso de reacciones controladas por transporte, las consideraciones en las cuales la teoría de Nernst está basada no son estrictamente correctas. La principal objeción es que la capacidad de difusión es estacionaria con respecto a la superficie del sólido y el resultado es que el espesor de la película es del orden de 3×10^{-3} cm. en muchos casos de diferentes clases de reacción.

Se han presentado fuertes evidencias de que el movimiento del fluido persiste verdaderamente muy cerca de la superficie; ésto ha sido observado a distancias tan pequeñas como 10^{-5} cm. de la pared del sólido. Esto quiere decir que la consideración de que la concentración del soluto es una función lineal de la distancia y , de la superficie; hasta la concentración del volumen c , cuando y igual δ , es solamente una aproximación. — Existe sin embargo, amplia evidencia de la existencia de un gradiente de concentración entre la superficie del sólido y puntos en el líquido a una distancia de — éste a la cual puede nuevamente ser llamada δ en sistemas en donde las reacciones están controladas por transporte y llevándose a cabo en la interfase sólido-líquido. Las propiedades y espesores de esta región están determinados por el valor del coeficiente de difusión del soluto, la viscosidad de la solución, y la forma en la cual el líquido fluye o se mueve respecto a la superficie del sólido.

2.1.1.4. CONSIDERACIONES HIDRODINAMICAS

Los aspectos hidrodinámicos de importancia en el análisis de las reacciones controladas por transporte entre sólidos, iones y moléculas disueltos han sido revisados por diferentes autores. 7,8. Dos aspectos son importantes: (i) la forma en la cual cambia la concentración del soluto con respecto a la distancia entre la solución y la superficie del sólido. También es importante la magnitud de la región en la cual ocurre este cambio; (ii) La rapidez en la cual se difunde el soluto de la solución a la superficie sólida. Estas consideraciones hidrodinámicas indican cuales son los factores involucrados en el fenómeno.

Las ecuaciones para difusión convectiva son complicadas, y hay que usar métodos semiempíricos para obtener soluciones. En el caso de un disco rotatorio, ha sido posible obtener una solución completa de las ecuaciones de transporte, es decir la distribución de velocidad entre la masa del fluido y la superficie sólida. 8. El disco gira al rededor de un eje perpendicular a la superficie plana y al centro; éste suficientemente grande para hacer insignificante el efecto del borde del disco, y para evitar el efecto de las paredes el volumen de la solución en la cual está situado es también grande.

El líquido se mueve hacia el disco en dirección normal a la superficie, con velocidad constante, -

V_y , y

$$V_y = - 0.886 \sqrt{(\nu \omega)} \quad (2.4)$$

donde ν es la viscosidad cinemática del fluido y ω es la velocidad angular del disco. El líquido adquiere un movimiento rotatorio solamente en la región cercana al disco; pero entonces la velocidad angular se aumenta conforme se aproxima más hasta que ésta alcanza la del disco, la fuerza centrífuga que resulta del momentum angular da al líquido una velocidad radial la cual también lo empuja hacia afuera a través de la superficie y después fuera del disco. De esta forma; el líquido es continuamente atraído hacia el disco y proyectado cuando llega cerca de la superficie. El líquido está sujeto a dos clases de movimiento, uno normal a la superficie, con velocidad constante V_y y otro paralelo a la superficie. La transición de uno a otro indica la presencia de una capa viscosa. Se ha encontrado que a una distancia de la superficie igual a $2.8 \sqrt{(\nu/\omega)}$ la velocidad de flujo normal a la superficie es el 80% de su valor máximo, mientras que la velocidad del flujo paralelo a la superficie es del 10% de la del líquido. Esta distancia puede ser tomada como el espesor aproximado de la capa viscosa. Para agua a 25°C. el valor de la capa es cerca de 5×10^{-2} cm. si el disco gira a una velocidad angular de 25 radianes por segundo.

En el caso de transferencia convectiva bajo condiciones de estado estacionario la concentración del soluto reaccionando con la superficie del disco rotatorio debe depender solamente de la distancia de la superficie y del eje de rotación puesto que el sistema tiene simetría axial. Considerando la forma en la cual el lí-

quido se mueve es razonable suponer que la concentración no depende de la distancia del eje y se ha encontrado — que se puede representar el fenómeno mediante la ecuación

$$D(d^2c/dy^2) = V_y (dc/dy) \quad (2.5)$$

Cuando y es grande V_y es constante y la velocidad angular ω , del disco es suficientemente grande para dar un valor de V_y razonablemente alto, entonces el otro proceso que puede cambiar la concentración, el cual se lleva a cabo lentamente, puede aceptar que el mecanismo es convectivo, es decir que ningún otro tipo de difusión diferente de la convectiva ocasiona cambios en la concentración del soluto. De esta manera la concentración del soluto en la masa de la solución es constante — si el líquido alejado del disco fluye hacia el con suficiente rapidez y entonces la difusión a la capa deficiente en soluto situada sobre la superficie del disco es demasiado lenta para tener algún efecto en regiones alejadas de la superficie.

En las cercanías del disco V_y es mucho más pequeña que su valor máximo, y la rapidez de difusión es — similar en magnitud, de tal manera que la rapidez de — transferencia del soluto llega a ser ampliamente controlada por la difusión. La solución de la ecuación (2.5) se muestra en la figura (2.1), la cual da la relación de la concentración a la distancia y de la superficie (y , a la concentración de bulbo c). En esta relación se muestra como una función de la distancia expresada como una

fracción del espesor de la capa de difusión δ definida por la ecuación de Nernst (2.1). La línea punteada se refiere a esta ecuación.

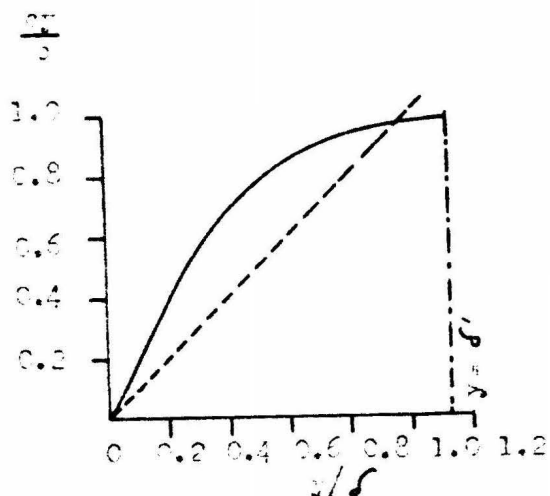


Figura (2.1). Línea continua.- relación de concentración de soluto a distancia y de la superficie del disco rotatorio, c_s , a la concentración de bulo c , como función de la distancia y expresada como una función del espesor de la capa de difusión; Línea punteada gráfica de la ecuación de Nernst, ecuación (2.1).

El espesor de la capa de difusión depende del espesor de la capa hidrodinámica o viscosa, la cual se consideró como constante sobre la superficie total del disco. Realmente se cumple excepto para la zona al borde del disco, la amplitud de la cual es del orden del es

pesor de la capa hidrodinámica. De este modo, delineada anteriormente, se aplicará solamente si el diámetro del disco es grande comparado con el espesor. Las paredes del recipiente deben estar situadas lejos del disco, de tal forma que no interfieran en el patrón de flujo (no debe ser turbulento). Bajo esas condiciones la solución de la ecuación (2.5) puede usarse para un sistema de tamaño finito dando la ecuación siguiente:

$$-dc/dt = DA(c-c_1)/\sqrt{(0.89 \delta')} \quad (2.6)$$

esta expresión es equivalente a la ecuación (2.1), en donde δ' es el espesor de la capa a través de la cual ocurre el cambio de concentración cerca de la superficie del disco, la comparación de las ecuaciones (2.6) y (2.1) nos muestra que $\delta = 0.89 \delta'$. Integrando (2.5) se tiene:

$$\begin{aligned} \delta' &= 1.805 (D/\nu)^{1/3} (\nu/\omega)^{1/2} \\ \text{asi que} \quad \delta &= 0.89 \delta' = 1.612 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (2.7) \end{aligned}$$

La velocidad del flujo del soluto desde el bulbo de la solución hasta la superficie del sólido está dada por la teoría de Nernst de la siguiente manera

$$I = D A (C - C_1)/\delta$$

de tal manera que cuando la concentración en la superficie es cero

$$I = D \pi r^2 C / 1.612 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (2.8)$$

$$\approx 1.9 r^2 c D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (2.9)$$

en donde r es el radio del disco. De este modo, si se usa un disco rotatorio del sólido que se está estudiando es posible calcular la velocidad a la cual éste reacciona con el soluto si la reacción está controlada exclusivamente por transporte. Para sistemas con diferente geometría de éste la forma en la cual δ y δ' dependen de D , ν , y la velocidad característica del sistema será similar a (2.7) siempre y cuando el flujo no sea turbulento.

2.1.1.5. DETERMINACION DEL MECANISMO DE REACCION

Los métodos usados para estudiar la cinética de las reacciones heterogéneas son similares a los empleados para las reacciones homogéneas. Los cambios en la rapidez de reacción se estudian siguiendo los cambios en las concentraciones de los diferentes reactivos, y la temperatura. Puesto que, la reacción puede ser total o parcialmente controlada por transporte las condiciones de agitación se deben mantener constantes durante la duración del experimento o debe ser ésta tan grande que no tenga efecto en la velocidad de reacción un incremento adicional. El sólido puede estar formado por un disco y usarse la teoría hidrodinámica en la forma discutida antes.

Cuando la reacción ocurre entre un sólido y un soluto en un líquido la actividad del sólido como reactivo es función de su área superficial. Mientras que en -

una reacción homogénea se supone que las moléculas de un reactivo chocan y cualquiera de ellas separa o forma alguna clase de complejo en el cual ocurre el cambio químico, en una reacción heterogénea la colisión es entre el soluto y la superficie sólida. En muchos casos, tales colisiones llevan a la adsorción del soluto igualmente cuando esta no reacciona lo suficiente como para descomponer la superficie. Si ocurre quimisorción hay alguna clase de interacción química entre la sustancia adsorbida del sólido, de manera que es posible que los átomos y radicales que se forman como resultado de la quimisorción, puedan tomar parte en la reacción. Esto puede conducir a la formación de etapas intermedias de reacción.

Cuando dos o más solutos reaccionan en una superficie sólida ya sea con el sólido o entre ellos se pueden aplicar las mismas consideraciones anteriores. Esta posibilidad de que la reacción se lleve a cabo en otra forma diferente hace posible que ciertas reacciones entre dos especies disueltas la cual no ocurriría si estas chocaran en la solución se lleven a cabo. Esto se debe probablemente a la formación de complejos intermedios para cuya formación se requiere una energía de activación pequeña. También el fenómeno de adsorción facilita que se lleven a cabo reacciones entre dos solutos debido a que tanto los iones como las moléculas son retenidas en sitios de adsorción adyacentes durante un tiempo de reacción relativamente largo.

Cuando dos especies soluto reaccionan una con otra o con el sólido la velocidad de una reacción que —

ocurre sobre una superficie sólida depende de la cantidad existente de cada una en la interfase sólido-líquido, c_1 . El valor de c_1 depende de la velocidad con la cual la substancia es eliminada de la zona de reacción y de la velocidad con la cual se suministra reactivo. Bajo condiciones constantes de agitación esto es controlado por la concentración de bulto de la solución, c . Si los dos reactivos son A y B, cuando la concentración de A es incrementada desde un valor pequeño mientras que la de B permanece constante, la velocidad de reacción se elevará conforme la relación A esté disponible en la superficie, pero el grado de elevación de la concentración caerá eventualmente conforme la velocidad llegue, a depender también de la velocidad a la cual B pueda alcanzar la superficie. Finalmente la cantidad de A disponible será tan grande que la velocidad de reacción dependerá solamente de la rapidez con la cual B alcance la superficie.

El orden de tal reacción con respecto a un reactivo cambiará por eso, si es alterado el mecanismo de la reacción química. Dicho orden definido como la potencia a la cual está elevada la concentración en la ecuación de velocidad, y pudiendo determinarse por cualquiera de las formas usuales. La concentración en la cual cambia el orden de reacción para el reactivo A depende de la concentración de B y la velocidad de transporte a la superficie o sea las condiciones de agitación. La concentración de B a la cual el orden de reacción cambia con respecto a B depende similarmente de la concentración de A y la agitación.

2.1.1.5.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA

El cambio en la velocidad de una reacción heterogénea controlada químicamente con la temperatura depende de al menos de tres cantidades. 9. Estas son la energía de activación real en la capa adsorbida, la cual determina la velocidad con que las moléculas o iones adsorbidos reaccionan, el calor de adsorción de los reactivos - el calor de adsorción de los productos. Si los reactivos tienen un calor de adsorción grande, conforme se eleva la temperatura decrecerá rápidamente la cantidad presente en la superficie, la cual disminuye la velocidad de la reacción. Si los productos son solubles pero bloquean una gran porción de la superficie del sólido por adsorción la superficie expuesta aumentará al aumentar la temperatura si el calor de adsorción, es grande, y de esta forma existirá una tendencia a acelerar la reacción.

La energía de activación aparente obtenida por la aplicación de la ecuación de Arrhenius en el análisis de la información experimental de una reacción heterogénea no es equivalente a la determinada de manera similar para una reacción homogénea. Esto es denominado frecuentemente como el incremento crítico de energía para hacer la distinción entre las dos energías. Otra complicación se puede presentar; si uno de los reactivos es un gas disuelto, como por ejemplo: oxígeno, hidrógeno, o monóxido de carbono en equilibrio con el material gaseoso a presión parcial constante, debido a que la solubilidad del gas puede cambiar algo al variar la temperatura alteran-

do la concentración en el volumen de la solución, esto puede restringir el intervalo de la temperatura que puede ser usado para las mediciones.

Los dos casos extremos de reacciones heterogéneas son: (i) cuando la reacción es controlada completamente por transporte y el incremento crítico de energía es equivalente a la energía de activación por difusión (del orden de 4 kcal./mol) y (ii) cuando la reacción es controlada completamente químicamente en este caso y el valor será considerablemente mayor. Por supuesto es posible tener una situación intermedia en la cual la velocidad de reacción sea controlada en parte por la velocidad de transporte de un reactivo a la interfase y en parte por factores químicos. Esto dará un incremento crítico de energía determinado por el grado con el cual cada proceso controla la reacción.

Está claro que los valores de los incrementos críticos de energía determinados experimentalmente no pueden ser analizados en términos de la teoría de velocidades de reacción absoluta a menos que se disponga de suficiente información adicional, lo cual muy raramente es posible.

2.1.1.5.2. RAPIDEZ DE LAS REACCIONES INTERMEDIAS.

Cuando está presente un exceso de sólido el equilibrio puede alcanzarse después de algún tiempo de reacción con un soluto. Si la concentración de soluto en la superficie sólida c_1 no es igual a la concentra-

ción de equilibrio y no es la misma que la del volumen - de solución c entonces la rapidez de la reacción depende de la rapidez de transporte de soluto a la superficie y de la rapidez de la reacción química en la interfase.

La constante de velocidad k_c del proceso químico se puede representar mediante la ecuación.

$$- dc_1/dt = K_c A c_1^n / V \quad (2.10)$$

y la constante de velocidad k_T del proceso de transporte (compare con(2.1))

$$- dc/dt = k_T A (C - C_1) / V \quad (2.11)$$

de este modo bajo condiciones de estado estacionario.

$$K_c C_1^n = K_T (C - C_1) \quad (2.12)$$

y C_1 puede ser expresada en términos de c y las dos velocidades.

Para una reacción química de primer orden en - la que $n = 1$ se tiene

$$C_1 = c k_T / (k_c + k_T)$$

y sustituyendo en (2.11) da

$$- \frac{dc}{dt} = \frac{k_c k_T}{k_c + k_T} \frac{A}{V} \cdot c \quad (2.13)$$

Cuando k_T es mucho mayor que k_C , la reacción - es controlada por el proceso químico en la superficie; - cuando k_C es mucho más grande que k_T la reacción es controlada por transporte.

Cuando la reacción química es de orden mayor a la unidad las expresiones son más complejas. Para una - reacción de segundo orden cuando $n = 2$ se tiene.

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{kT A}{V} \cdot c \left[1 + \frac{x}{2} - \sqrt{x + \frac{x^2}{4}} \right] \quad (2.14)$$

donde $x = (k_T / c k_C)$. En este caso:

$$c_1 = c \sqrt{\left(\frac{kT}{ck_C} + \frac{k_T^2}{4c^2 k_C^2} \right) - \frac{kT}{2 k_C}} \quad (2.15)$$

la cual puede verificarse usando la ecuación (2.12) con $n = 2$. Para tal reacción de segundo orden sea $k_T/k_C = y$. Por lo tanto

$$-\frac{dc}{dt} \frac{V}{A} = kTc \left[1 + \frac{y}{2c} - \sqrt{\frac{y}{c} + \frac{y^2}{4c^2}} \right] \quad (2.16)$$

Esto muestra que cuando una reacción es controlada tanto por procesos de transporte como por procesos químicos, y el orden de la reacción química no es unitario la dependencia de la velocidad de la reacción con la concentración de los reactivos es mucho más compleja.

Si el orden de una reacción química no es la -

unidad, entonces, el orden debe ser determinado bajo con condiciones experimentales tales que la velocidad solamente sea controlada por la reacción química, este es el caso cuando un incremento en la rapidez de agitación no aumenta la velocidad de la reacción. La otra alternativa es determinar el valor de k_T mediante cálculo o mediciones y luego obtener k_G como una función de c .

REFERENCIAS

- 1.- A.W. HIXON and S.J. BAUM, Ind. Eng. Chem., 1944, 36, 528.
- 2.- R.G. VANNAME and G. EDGAR, Amer. J. Sci., 1910, 29, 237.
- 3.- R.G. VANNAME and R.G. BOSWORTH, Amer J. Sci., 1911, 32, 207.
- 4.- A.C. RIDDIFORD and L.L. BIRCUMSHAW, J. Chem. Soc. - (London), 1952, 698.
- 5.- P.S. ROLLER, J. Phis. Chem., 1935, 39, 221.
- 6.- A. FAGE and H.C.H. TOWNSEND, Proc. Roy. Soc., 1932, A, 135, 656.
- 7.- L.L. BIRCUMSHAW and A.C. RIDDIFORD, Quart. rev. - - Chem. Soc. (London), 1952, 6, 157.
- 8.- V.G. LEVICH, Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1962.
- 9.- C.N. HINSHELWOOD, Kinetics of Chemical Change, Oxford University press, Oxford, 1940.

3. PRECIPITACION DE METALES Y OXIDOS POR REDUCCION.

En la actualidad se encuentran en operación -- tres diferentes tipos de procesos para la producción de metales por reducción de soluciones de sus sales. Estas son: (i) electrodeposición; (ii) reducción por medio de reactivos químicos; (iii) desplazamiento de un metal en solución por un metal más electropositivo. En cada caso es necesario considerar por separado la termodinámica y la cinética de las reacciones, así como también todos los otros factores involucrados en la operación eficiente del proceso.

3.1. TRATAMIENTO TERMODINAMICO.

Al analizar termodinámicamente las reacciones que tienen lugar cuando se obtiene un metal de una solución es conveniente usar el concepto de potencial de -- electrodo. La base de este método se presentó en detalle en el capítulo 1. Considerando la siguiente reac-- ción.



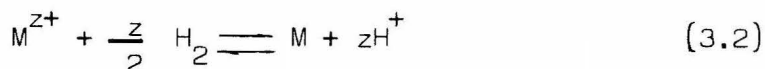
el valor de potencial del electrodo metal-ion metal es:

$$E_{M^{z+}, M} = E_{M^{z+}, M}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \{M^{z+}\} \quad (1.36)$$

El potencial de electrodo estandar E° para un electrodo de esta clase se calcula a partir de la energía libre de formación del ion metal en solución acuosa, referida al

metal como estado estandar.

Puesto que los potenciales en (1.36) están definidos en referencia a la escala del hidrógeno, el valor de E_M^{Z+} , M en realidad se refiere a la reacción

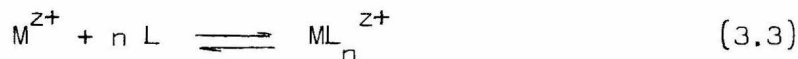


y es una medida del cambio de energía libre de la reacción (3.2) cuando la actividad del ion metal es $\{M^{Z+}\}$, la actividad de los iones hidrógeno es la unidad y la fugacidad del hidrógeno es una atmósfera.

3.1.1. EFECTO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS.

Cuando se considera la forma en la cual la formación de complejos afecta al potencial de electrodo del ion metal-metal es usual considerar el caso en el cual - esté presente un gran exceso de agente complejante o ligando L.

Por simplicidad en la escritura de las ecuaciones se supondrá aquí que L está descargada. La reacción que forma el complejo será entonces



y la constante total de equilibrio β_n estará dada por

$$\beta_n = \frac{\{ML_n^{Z+}\}}{\{M^{Z+}\} \{L\}^n} \quad (3.4)$$

siendo n el máximo número de coordinación del ion metal con el ligando del ion considerado.

A fin de calcular el potencial de electrodo se considera que solamente el ion no complejo $\{M^{z+}\}$ es reducido a metal y el efecto de la formación del complejo es reducir la actividad del ion simple. Entonces el valor de $\{M^{z+}\}$ obtenido de (3.4) es sustituido en (.136) Esto se hace como sigue: puesto que el complejo es estable, y por simplicidad todos los coeficientes de actividad son tomados como la unidad, $\{ML_n^{z+}\}$ puede ser tomado como igual a la concentración total del metal presente en la solución. Es decir como β_n es grande, $\{M^{z+}\}$ es tan pequeño que esta aproximación no introduce un error significativo. $\{L\}$ es la concentración de ligandos libres, incomplejados y puede ser calculada de la concentración total de ligandos presentes en la solución y la concentración total de iones metales, conociendo n . El valor de E° para el ion complejo es ML_n^{z+} , referida a su relación entre el metal y el ligando libre, es obtenida colocando $\{ML_n^{z+}\}$, es decir, la concentración total de metal, igual a $1M$ y también $\{L\}$ igual a $1M$. Entonces

$$E^\circ ML_n^{z+}, M = E^\circ M^{z+}, M + \frac{2.303 RT}{zF} \log \frac{1}{\beta_n} \quad (3.5)$$

Como se supuso en estos cálculos que la reducción de un ion metal complejo es un proceso de dos etapas, disociación de las dos especies simples hidratadas seguidas por reducción de éstas, se supuso que éste es el camino por el cual la reacción ocurre es decir, que la reducción directa de un ion complejo no se lleva a ca

bo. Sin embargo, rigurosamente ésto no es cierto, muchos iones complejos son reducidos en etapas siendo el metal estable en un estado de valencia más bajo. En algunos casos pueden producirse por reducción complejos estables en los cuales el metal tiene valencia cero. Por consiguiente no hay razón, para que un ion complejo no pueda aceptar electrones y desviarse porque el producto es inestable. Debe hacerse énfasis en que el método para calcular potenciales de electrodo dado antes es válido solamente si ML_n^{z+} es el único ion complejo conteniendo el metal presente en la solución. Si están presentes complejos inferiores tales como $ML_{(n-1)}^{z+}$ no es suficiente calcular $\{M^{z+}\}$ usando solamente el valor de β_n aún en el caso de introducir un factor de corrección conveniente para poder usar las constantes sucesivas de equilibrio, la liberación de L como metal depositado alterará continuamente la relación del ligando a la cantidad total del metal en solución, y de esta forma se alteran las proporciones de las diferentes especies presentes (figura (3.1)).

Consideremos ahora el caso de iones níquel en solución en presencia de amoniaco libre; las constantes de sucesivas de equilibrio han sido determinadas bajo varias condiciones de fuerza iónica total por un gran número de investigadores.

n	1	2	3	4	5	6
log K_n	2.80	2.24	1.73	1.19	0.75	0.03

Estas constantes están definidas en términos de las concentraciones de reactivos y productos por la ecuación:

$$K_n = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{++}]}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_{(n-1)}^{++}] [\text{NH}_3]}$$

A medida que la relación amoniaco níquel (en todas sus formas) aumenta, los complejos amoniacales intermedios se forman, y la concentración aumenta y luego entonces disminuye a medida que se forman complejos amoniacales superiores. Figura (3.1).

Fracción de níquel presente en cada ion.

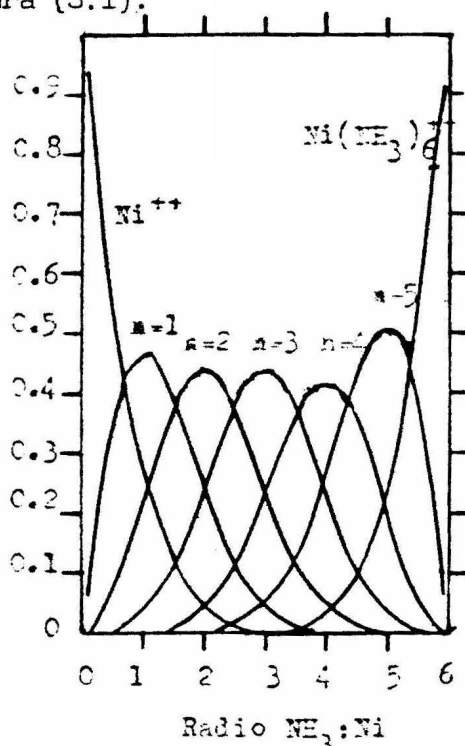
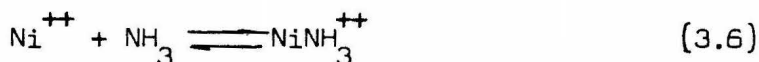
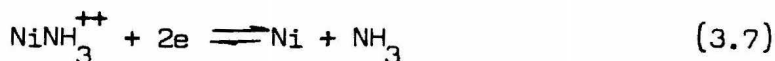


Figura (3.1). Formación de complejos aminos, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{++}$. Fracción de níquel presente en cada forma a diferentes relaciones de amoniaco a níquel.

En el ejemplo que se presenta las constantes de equilibrio fueron medidas a 30°C, pero se considerará que dichos valores son los mismos a 25°C. Se supondrá también que todos los coeficientes de actividad son iguales a la unidad. Entonces para el primer equilibrio se tiene:



$\Delta G^\circ = -2.303 RT \log K_1 = -3.82$ kcal. a 25°C. La energía libre de formación del ion Ni^{++} en solución es -11.12 kcal. y de amoníaco -6.36 kcal. así que la energía libre de formación del ion $\text{Ni}(\text{NH}_3)^{++}$ es -21.30 kcal. Cuando el complejo es reducido a níquel la reacción es



$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{\text{NH}_3} - \Delta G^\circ_{\text{NiNH}_3^{++}}$$

y el potencial de electrodo estandar $E^\circ_{3,7}$ está dado por

$$E^\circ_{(3,7)} = -\Delta G^\circ / zF = -\Delta G^\circ / (2 \times 23.06) = -0.324 \text{ v}$$

Los iones complejos son más difíciles para reducir a metal porque tienen energías libres de formación mayores que la del ion hidratado Ni^{++} .

A fin de calcular E° para los complejos no es necesario calcular nuevamente las energías libres de formación, ya que de acuerdo con la ecuación siguiente



$$-\Delta G^\circ_{(3-7)} = \Delta G^\circ_{\text{Ni}^{++}} + \Delta G^\circ_{(3.6)} = -11.12 - 2.303 RT \log K_1$$

y en el caso general del ion $\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{++}$, el $\log K_1$ puede reemplazarse por el $\log \beta_n$. Los valores de E° para los iones complejos individuales son:

n	1	2	3	4	5	6
$-E^\circ_v$	0.324	0.390	0.441	0.477	0.499	0.500

En el caso donde $n = 6$ este método de cálculo da el mismo resultado que el descrito antes usando las ecuaciones (1.36) y (3.4). De este modo,

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_6, \text{Ni}} &= E^\circ_{\text{Ni}^{++}, \text{Ni}} + \frac{2.303 RT}{zF} \log \frac{1}{\beta_6} \\ &= -0.241 + 0.0295 (-8.74) = -0.500 \end{aligned}$$

Una solución que no contiene una relación amoníaco/níquel suficientemente grande para producir el complejo hexaminoníquel contendrá varios de los complejos, y el potencial de cada uno depende de su concentración. El potencial más inferior para cualquier relación se amoníaco a níquel puede calcularse 2, usando los valores de E° para cada especie y la composición de la solución.

3.1.2. COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

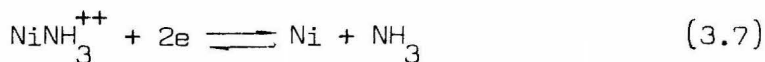
En líneas anteriores se consideró que puesto -

que la reducción de iones metálicos en solución para producir metal se lleva a cabo a concentraciones del orden de 1M, y además grandes cantidades de otras sales están también presentes, las constantes de equilibrio se refieren a soluciones con alta fuerza iónica total. Con el fin de calcular los potenciales de electrodo estándar o energías libres de formación de los complejos se tuvo que suponer que los coeficientes de actividad eran unitarios porque las ecuaciones pertinentes se referían a las actividades de las especies mientras que las constantes de equilibrio se refieren a concentraciones. Tal suposición es obviamente absurda.

El efecto total de los coeficientes de actividad cuando tales constantes de equilibrio son usadas, puede visualizarse fácilmente. Considérese que para el primer complejo amino-niqueloso la constante de equilibrio K_1 está dada por

$$K_1 = \frac{[\text{Ni NH}_3^{++}]}{[\text{Ni}^{++}] [\text{NH}_3]}$$

La reducción del complejo estará dada por la ecuación:



y como la actividad del níquel metálico es la unidad, la constante de equilibrio será:

$$K_{3.7} = \frac{\{\text{NH}_3\}}{\{\text{Ni NH}_3^{++}\}}$$

Sea el coeficiente de actividad de las especies $\{\text{Ni}(\text{NH}_3)^{++}\}$ γ_1 , sustituyéndolo por $\{\text{Ni}(\text{NH}_3)^{++}\}$ entonces se tiene

$$K_{3,7} = \frac{[\text{NH}_3]}{\gamma_{\text{NH}_3}} \frac{\gamma_{\text{NH}_3}}{\gamma_1} K_1 [\text{Ni}] [\text{NH}_3] = \left(\frac{1}{K_1} \frac{[\text{Ni}^{++}]}{(\gamma_{\text{NH}_3}/\gamma_1)} \right)$$

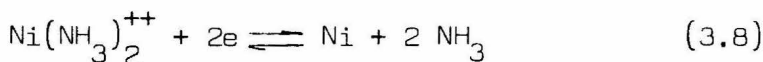
y

$$E_{3,7} = \frac{2.303}{z F} RT \log \left(\frac{1}{K_1} \frac{[\text{Ni}^{++}]}{(\gamma_{\text{NH}_3}/\gamma_1)} \right) + \frac{2.303}{z F} RT \log (\gamma_{\text{NH}_3}/\gamma_1)$$

Para el complejo biamino -níqueloso la constante de equilibrio es

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{++}]}{[\text{Ni}^{++}] [\text{NH}_3]^2}$$

La ecuación de la reducción del complejo será:



y la constante de equilibrio

$$K_{3.8} = \frac{\{\text{NH}_3\}^2}{\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{++}\}}$$

Similarmente si el coeficiente de actividad de la amina se escribe como γ_2

$$K_{3.8} = \frac{[\text{NH}_3]^2 \gamma_{\text{NH}_3}^2}{\gamma_2 \beta_2} [\text{Ni}^{++}] [\text{NH}_3]^2$$

$$= \left(\frac{1}{\beta_2} [\text{Ni}^{++}] \right) \left(\frac{\gamma_{\text{NH}_3}^2}{\gamma_2} \right)$$

y

$$E_{3.8} = \frac{2.303 RT}{zF} \log \left(\frac{1}{\beta_2} [\text{Ni}^{++}] \right) + \frac{2.303 RT}{zF}$$

$$\log \left(\frac{\gamma_{\text{NH}_3}^2}{\gamma_2} \right)$$

Los potenciales de reducción de complejos involucran la relación del coeficiente de actividad del ligando a la potencia correspondiente al número de grupos del ligando en el complejo, al coeficiente de actividad del complejo en la solución. Existe muy poca información de los coeficientes de actividad de especies iónicas complejas en reacciones de importancia hidrometalúrgica. En caso de precipitación de metales con hidrógeno el anión más comúnmente presente es sulfato, y frecuentemente ocurre una fuerte asociación entre éste y los cationes metálicos bivalentes. Es por eso que los coeficientes de actividad son generalmente pequeños en las soluciones manejadas en procesos industriales.

En la tabla 3.1 se dan datos teóricos para los sulfatos de algunos metales bivalentes. 3,4 Existe mucha incertidumbre acerca de la exactitud de tales valores y es probable que para una concentración en particular los coeficientes de actividad de las sales pueden ser idénticos.

Tabla 3.1

Coefficientes de actividad medios en soluciones de molalidad

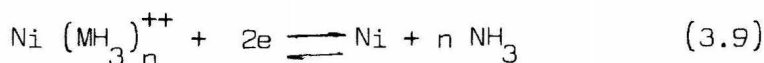
Sal	0,001	0,005	0,010	0,05	0,10	0,30	.50	1,0	2.
NiSO_4	-----	-----	-----	---	(0,150)	0,084	0,063	0,043	0,034
ZnSO_4	0,700	0,477	0,387	0,202	(0,150)	0,083	0,043	0,043	0,035
CuSO_4	0,74	0,53	0,41	0,21	(0,150)	0,083	0,062	-----	-----
CdSO_4	0,699	0,476	0,383	---	(0,150)	0,082	0,061	0,041	0,032

En ausencia de información fidedigna de los -- coeficientes de actividad de las aminas de estos metales es razonable suponer que dichos coeficientes en soluciones de sus sulfatos son similares a aquellos de los sulfatos metálicos sencillos.

3.1.3. REPRESENTACION GRAFICA DE LA TERMODINAMICA DE -- REACCIONES DE PRECIPITACION.

Considerando que gas hidrógeno es el agente - reductor, es ahora posible calcular los potenciales de - las reacciones de oxidación y reducción involucradas en la precipitación de un metal a partir de soluciones en las cuales éste está presente con ion complejo, y repre- sentar gráficamente esos potenciales como una función de la concentración del metal en solución. Las limitacio-- nes en la aproximación de los diagramas obtenidos está - supeditada a la disponibilidad de información.

La reacción para la reducción del ion metáli- co en el caso particular del níquel es

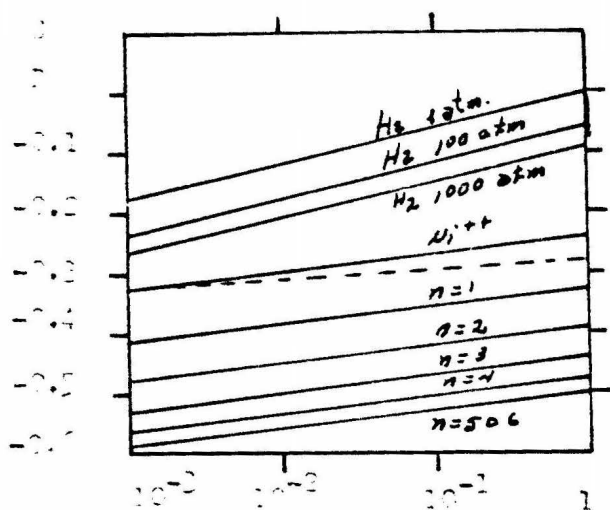


y

$$E_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{++}, \text{Ni}} = E^\circ_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{++}, \text{Ni}} + \frac{RT}{zF} \ln \left\{ \text{Ni} (\text{NH}_3)_n^{++} \right\} \quad (3.10)$$

donde n es un íntegro desde 0 hasta 6. Si los coeficien-

tes de actividad se toman como unitarios; la relación entre E y la concentración de Ni^{++} y cada una de las aminas, está representada gráficamente por las líneas en la figura (3.2).



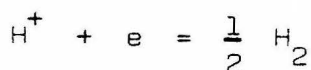
Concentración de H^+ ó $Ni(NH_3)_n^{++}$

Figura (3.2). Línea continua.- Relación entre E y la concentración de iones hidrógeno, a presión de 1,100, y 1,000 atm., y de iones níquel y las níquel aminas $Ni(NH_3)_n^{++}$, 25°C. Línea punteada.- Relación entre E y la actividad de iones níquel en soluciones de sulfato de níquel, 25°C. A estas conc. de io-

nes hidrógeno no reducirá los iones níquel a metal.

Se considera que cada amina es la única especie presente conteniendo níquel en solución, lo cual nunca es el caso excepto cuando $n = 0$ ó 6 , pero la relativa facilidad de la reducción de las diferentes especies puede ser vista de esta forma. Tomando en cuenta los coeficientes de actividad para sulfato de níquel, la relación entre E y la concentración de sulfato de níquel en una solución conteniendo solamente esta sal es mostrada por la línea punteada en la figura (3.2) la pendiente de la línea es muy pequeña. Por la consideración, discutida antes, que los coeficientes de actividad para las aminas en soluciones de sulfato son idénticas con aquellas para sulfato de níquel en sí, serían obtenidas líneas paralelas para cada amina.

Si el agente reductor es gas hidrógeno la reacción se puede escribir



y

$$\begin{aligned}
 E_{H^+}, \frac{1}{2} H_2 &= E^{\circ}_{H^+}, \frac{1}{2} H_2 = \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{1}{\{H^+\}} \\
 &\quad - \frac{2.303 RT}{2 F} \log \{H_2\} \\
 &= - 0.0591 \text{ pH} - 0.0295 \log \{H_2\} \quad (3.11)
 \end{aligned}$$

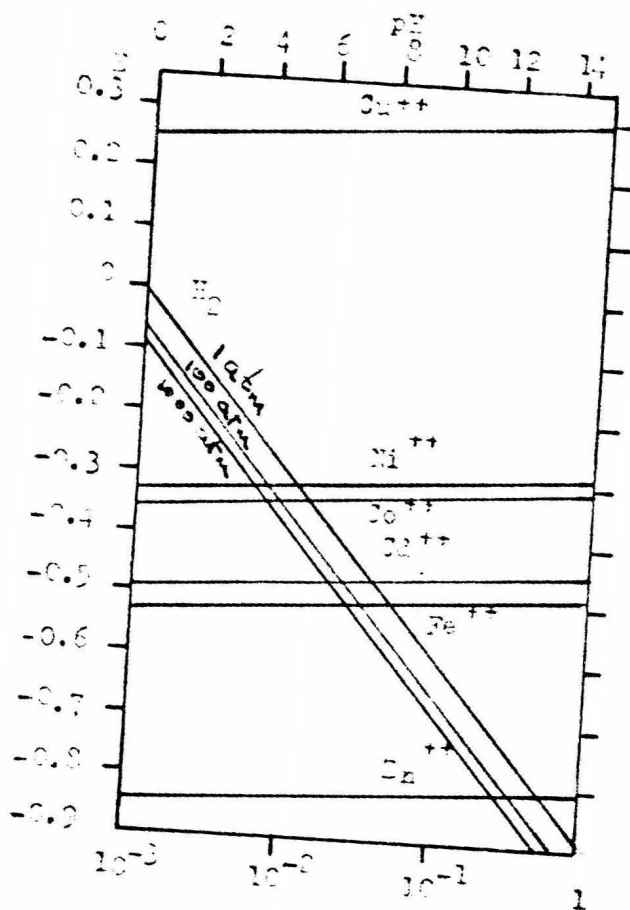
La actividad del gas hidrógeno es la fugacidad del hidrógeno y a presiones moderadas el error cometido al usar la presión parcial en lugar de la fugacidad es -despreciable. Así, a 100 atm. de presión parcial la fugacidad es 106.1 atm., la cual introduce un error de 1% en el último término en (3.11). Si el error adicional a 1000 atm. de presión es despreciable, y el coeficiente de actividad del ion hidrógeno estuviera unitario en concentraciones superiores a 1M, la variación de E para el --reactivo hidrógeno con pH, a 1, 100, y 1000 atm. de presión parcial de hidrógeno es de la forma mostrada en la figura (3.2).

La diferencia en la pendiente entre las líneas para las reacciones del hidrógeno y níquel se debe al hecho de que el número de electrones en la reacción, z , es uno para los iones hidrógeno y dos para los iones níquel y ésta se acentúa por la corrección en los coeficientes de actividad en los metales bivalentes en soluciones de sulfato.

El tipo de diagramas usados para representar las relaciones, entre potencial y concentraciones de iones metálicos se muestra en la figura (3.3). Las líneas son esencialmente paralelas porque los coeficientes de -actividad son casi idénticos para los diferentes metales a la misma concentración. La leve curvatura obtenida en algunos casos está dentro del error experimental de los valores de los coeficientes de actividad y ha sido des--preciada.

En la figura (3.3) las líneas para la ecuación de hidrógeno han sido dadas en un intervalo de pH entre 0 y 14. Esto ha guiado a la reducción de la escala relativa $[H]$ a la figura (3.2) y un aumento consecuente en la pendiente. Los puntos en los cuales las líneas que relacionan E y pH cruzan aquellas que relacionan E y $[M^{++}]$ no tienen ningún significado, siendo éstas determinadas por las posiciones relativas de las escalas del pH y de la concentración del metal, las cuales son independientes una de otra.

El gas hidrógeno puede reducir una solución -- que contiene un ion metálico cuando el potencial de la -- reacción del hidrógeno, dado por (3.11), es más negativo que el de la reacción del metal, dado por la ecuación -- (1.36); es decir cuando la línea del metal se localiza -- por encima de la línea de la del hidrógeno (figura (3.3)) Cuando el metal se encuentra en forma de complejo la línea del metal se desplazará hacia abajo de las del sulfato del metal simple como muestra la figura (3.2.). El -- grado de la dificultad para reducir el complejo dependerá de la estabilidad del complejo, tal como se discutió en párrafos anteriores se ve que el factor más importante que controla las posiciones relativas de las líneas -- del hidrógeno y del metal es el pH de la solución. Al au mentar la presión parcial del hidrógeno disminuye el potencial, y la línea del pH de hidrogeno, y un aumento en la concentración del ion metálico aumenta el valor del -- potencial en la línea del metal facilitando de esta mang ra la reacción de reducción del metal. El efecto de la -- formación del complejo se puede considerar suponiendo -- que solamente los iones M^{++} son reducidos y calculando --



Concentración molar de ion metal

Figura (3.3). Variación de E con las concentraciones de iones metal para varios metales. Es considerado que los metales están presentes como sulfatos y una corrección ha sido hecha para los coeficientes de actividad. Líneas similares para el hidrógeno son mostradas a valores de pH de 0-14.

la concentración de éstos usando la ecuación (3.4). Tal como se puntualiza al obtener la ecuación (3.5), esto no significa, sin embargo, que los iones complejos no sean reducidos por el hidrógeno, solamente los iones metálicos incomplejados son capaces de reaccionar; el uso de la ecuación (3.5) es un medio de calcular E° para una solución de especies iónicas complejas, (si las suposiciones implícitas en la ecuación pueden ser justificadas).

Un diagrama similar al de la figura (3.3) fue usado por Schaufelberger, 5, y la corrección para los coeficientes de actividad fue hecha por Meddings y Mackiw. 2. Los últimos autores puntualizaron que la presión del hidrógeno necesaria para reducir un ion metálico en solución a una concentración dada y a un pH en particular, se puede calcular de la información dada en la figura (3.3). Por ejemplo, para Zn^{++} en una solución de sulfato de zinc 0.01M. el potencial es -0.83v. A un pH de 6 para la reacción con el hidrógeno, el potencial es -0.355v y la diferencia es 0.47v. Esto indica la necesidad de aumentar la presión del hidrógeno, en una cantidad dada por el término $0.0295 \log \{H_2\}$ en (3.11) de esta manera

$$0.47 = 0.0295 \log PH_2$$

$$\log PH_2 = 15.93$$

En conclusión si se quiere reducir una solución de sulfato de zinc en un pH de 6 para dar una concentración mínima de zinc de 0.01M la presión del hidrógeno necesaria será de 8.5×10^{15} atm. la cual por supuesto es demasia-

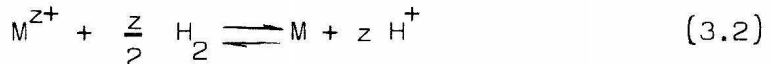
do grande para poderse llevar a cabo en forma práctica.

Si se considera que la reacción entre el hidrógeno y los iones metálicos en solución se aproxima al equilibrio, entonces la concentración del ion metálico - después de la reducción a un pH particular puede ser estimada a partir de un diagrama similar a la figura (3.3), o estimado considerando que en el equilibrio los potenciales de estas reacciones es decir, del hidrógeno y metales, (1.36) y (3.11), son iguales. De este modo se tiene

$$- \log \left\{ M^{z+} \right\} = z \cdot \text{pH} + \frac{z E^{\circ}}{0.0591} + \frac{z}{2} \log P H_2 \quad (3.12)$$

Esta ecuación ha sido usada 6, para trazar gráficamente concentraciones de ion metálico contra pH para valores tan bajos como 10^{-14} M. Ha sido mencionado 2, - sin embargo que cuando en la mayoría de los procesos industriales, las concentraciones menores de 10^{-2} M no son de importancia, los valores de pH de equilibrio para esta - concentración son generalmente mayores.

Si un ion metal es reducido de acuerdo a la reacción



los iones hidrógeno producen un pH inferior, y el valor puede llegar a ser más bajo para que la reducción sea completa. El valor crítico en el caso del níquel, por ejemplo, 2, es pH 4.075, para el cual el potencial de hi

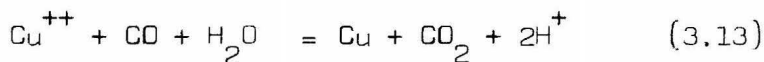
drógeno es -0.42v , igual al valor de $E^\circ_{\text{Ni}^{++}}$. Ha sido demostrado, 7, sin embargo, que en una solución ácida de sulfato, el níquel puede ser reducido por hidrógeno a valores de pH abajo de 2.75. El valor equivalente para el cobalto es $\text{pH} = 3.3$. 5,7. La diferencia entre los dos metales corresponde a una diferencia en el potencial de hidrógeno de 0.033v , y esto igualaría la diferencia de entre los valores de E° para el níquel y cobalto. 2. Los valores de Haring 8, dan una diferencia de 0.048v , los de Latimer 4, 0.027v , y los de Meddings y Mackiw 2, y los de Burkin 9, 0.026v .

Los datos termodinámicos se encuentran resumidos en la figura (3.3) y fueron discutidos anteriormente, éstos muestran que en soluciones de, por ejemplo, níquel, cobalto, y cobre debieran reaccionar a 25°C . Con gas hidrógeno a 1 atm. de presión parcial, produciendo metal, a valores de pH apropiados en el caso de níquel o cobalto. Sin embargo, de hecho, no ocurre ninguna reacción. Sin embargo cuando las condiciones de temperatura, concentración y en algunos casos la presencia de una superficie catalítica, son favorables la reacción puede llevarse a cabo, y las condiciones de pH crítico, concentraciones de equilibrio, etc., discutidas anteriormente son importantes. Esto es particularmente cierto para elementos tales como fierro y cadmio, los cuales son casos extremos en lo referente a la posibilidad termodinámica de reducción de sus sales bivalentes en solución por gas hidrógeno. No es posible hacer predicciones en tales casos porque será necesario usar temperaturas de al menos 150°C . a fin de que la reacción se lleve a cabo a una velocidad de reacción susceptible de medirse, y

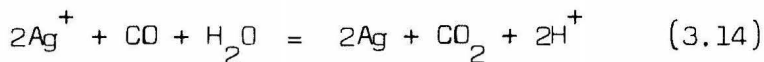
además cantidades importantes de otras sales o agentes complejantes son necesarios para prevenir la hidrólisis. En el capítulo I fue mencionado que bajo tales condiciones la información termodinámica disponible es totalmente inadecuada.

3.1.4. AGENTES REDUCTORES DISTINTOS DEL HIDROGENO

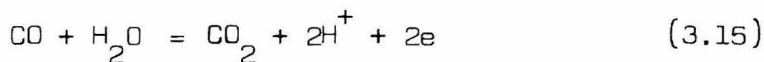
El agente reductor gaseoso usado para precipitar metales en gran escala en la actualidad es hidrógeno. Las consideraciones económicas indican que el uso de monóxido de carbono puede ser una alternativa. Con este objetivo se han llevado a cabo diversos trabajos para investigar la cinética de las reacciones entre monóxido de carbono y varios iones metálicos en solución. Por ejemplo la reacción para la reducción de sales cúpricas se representan por la ecuación



y para la plata

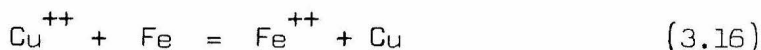


la acción reductora del monóxido de carbono, por lo tanto, corresponde a la reacción



y el potencial es dependiente de pH.

El oro y el cobre son recobrados como metales desde soluciones acuosas diluidas por reacciones de desplazamiento usando polvo en zinc y hierro respectivamente



El potencial de reducción del hierro o zinc no es, por consiguiente dependiente del pH, aunque la velocidad de la reacción puede ser afectada por el pH de la solución, así como la rapidez de evolución del gas hidrógeno y el sobre potencial de hidrógeno en la superficie del metal reaccionante. Un gran número de reactivos han sido usados para reducir sales de metales en soluciones así como para depositar metales como una película o capa en una superficie sólida de algún otro metal. Probablemente el ejemplo mejor conocido es el revestimiento con una capa de plata, usando, una azúcar como agente reductor. Las más importantes de todas las reacciones para recubrir con una capa metálica, excepto probablemente en la producción de espejos, son las de reducción de soluciones de níquel usando iones hipofosfato H_3PO_4 .

3.2. CINETICA DE REACCIONES DE REDUCCION.

En el caso de una reacción simple tal como la representada por la ecuación (3.2) es de esperarse que la rapidez de la reacción dependa de las actividades, del ion metálico, gas hidrógeno, e iones hidrógeno en solución. Si la velocidad de la reacción reversible entre el metal y los iones hidrógeno es importante en la determinación de la velocidad total de reducción del metal,

entonces el area superficial del metal aprovechable o disponible para la reacción será importante. Cuando un ion metálico complejo, tal como una amina, es reducido - la concentración del agente complejante usualmente tendrá que ser incluida en la ecuación de velocidad.

Algunos de los metales, tales como níquel y cobalto, no se formarán como un resultado de la reducción de soluciones acuosas de sus sales por hidrógeno, a menos que inicialmente se encuentre presente una superficie metálica o sensible sobre la cual la reacción pueda llevarse a cabo. En tales casos el mecanismo de la reacción es heterogéneo y el area de la superficie catalíticamente activa es importante.

Del mismo modo cuando el mecanismo de la reacción es homogéneo se requerirá inicialmente la formación de un núcleo el cual es una agrupación de átomos del metal y debiendo producirse dicha agrupación por la reacción entre las moléculas en solución.

3.2.1. NUCLEACION

La aparición de una nueva fase se llevará a cabo solamente si el sistema está sobre saturado con respecto a la nueva fase, en algunos casos en un grado considerable. Cuando el grado de sobresaturación alcanza un cierto valor denominado crítico los agregados de los átomos o moléculas también alcanzan un cierto tamaño crítico; cualquier aumento posterior en la sobresaturación ocasiona la precipitación masiva de los cristales. Posteriormente

riormente éstos cristales comienzan a crecer.

En el apéndice A se hace un resumen de la teoría de la nucleación homogénea y heterogénea. Debe mencionarse sin embargo que existe muy poca información experimental acerca de la nucleación y crecimiento de partículas durante la precipitación de metales ya que la solubilidad de éstas en agua es muy pequeña. Una discusión más amplia del tema con referencia particular a aplicaciones industriales puede encontrarse en las referencias 10 y 11.

Cuando el metal es producido por un proceso homogéneo solamente, la velocidad de la reacción es independiente del número y tamaño de los nucleos presentes. Si una reducción heterogénea puede ocurrir también, entonces la formación del metal será lenta hasta que los nucleos sean producidos, entonces la velocidad aumentará pudiendo llegar a ser muy rápida; es decir, la reacción mediante la cual se produce el metal es autocatalítica.

3.2.2. REACCIONES ENTRE SALES METÁLICAS E HIDRÓGENO.

El hidrógeno molecular es justamente una sustancia poco reactiva porque su configuración electrónica es la de un sistema estable. Esta estabilidad es la causa de la gran energía de disociación del hidrógeno, cerca de 103 kcal. por mol, y consecuentemente existen fuerzas barreras de energía que deben vencerse para que la reacción se lleve a cabo. La energía de activación de éstas reacciones en las que interviene hidrógeno molecu-

lar puede ser disminuida mediante el uso de catalizadores siendo sólidos la mayor parte de éstos tales como los metales níquel, cobalto, fierro, paladio, platino y óxidos cúprico, zinc y cromo. Sin embargo, algunas sales metálicas en solución en agua o solventes orgánicos pueden actuar como catalizadores de hidrogenación homogéneos.

La primera evidencia cierta de que el hidrógeno puede ser activado homogéneamente en solución fue reportada en 1938, siendo el catalizador acetato cúprico en solución en quinolina, y el hidrógeno fue usado o para reducir cobre cúprico al estado cuproso o para reducir benzoquinona. 12. Una actividad catalítica similar la poseen la plata, mercurio, permanganato y otros iones en solución en agua.

3.3. LA PRODUCCION DE POLVOS METALICOS.

Los metales más comunmente manufacturados por reducción en medio acuoso son el cobre, níquel y cobalto. Las temperaturas de operación serían entre 150° y 210°C. Las cuales son necesarias para hacer la reacción suficientemente rápida. La solubilidad de la mayoría de las sales metálicas en agua aumenta al aumentar la temperatura, pero arriba de 120 -150° disminuye y es prácticamente cero cerca de la temperatura crítica del agua, 374°C. A 250°C. la solubilidad de la mayoría de los sulfatos metálicos es menor de 1 g por litro. Las sales básicas, hidróxidos, y óxidos se forman a temperaturas altas mucho más fácilmente que a temperaturas bajas. De -

este modo, es necesario usar una temperatura abajo de - 250°C. para precipitar el polvo metálico libre de otros sólidos. La presencia de una sal no reactiva, tal como el sulfato de amonio, en la solución es útil para prevenir la precipitación de las sales básicas. Afortunadamente, la solubilidad de la mayor parte de los gases, incluyendo el hidrógeno, aumenta bastante conforme se aumenta la temperatura.

El producto metálico puede ser obtenido como - cristales, pero casi siempre es un polvo aglomerado. Es posible también un recubrimiento de textura fina en al- -gún otro metal existente o en otros sólidos en suspen- -sión. El material aglomerado es formado por deposita- -ción de la mayor parte de los metales en las cercanías - de pequeñas partículas las cuales han floculado, llegando así a juntarse todas. Las partículas pequeñas están formadas por el crecimiento de un núcleo, y estas deben ser agregadas en la solución. La precipitación homoge- -nea del cobre ocurre durante la reacción entre el hidró- -geno y soluciones ácidas de sales de cobre, como se des- -cribió antes, pero la nucleación de cobre, níquel, y co- -balto por si sola es difícil, o tal vez, imposible, a - -partir de soluciones amoniacaes. Muchas sustancias pue- -den actuar como núcleos metálicos, óxidos del metal y - -sulfuros, grafito y sólidos anactivos después de la acti- vación con una gran variedad de compuestos.

Las partículas metálicas alcanzan un tamaño de 0.1 - 0.4 micrones durante la reducción lenta de una so- lución de sulfato de níquel. Después de ésto, puede ocu- rrir aglomeración, las partículas individuales aumentan

en tamaño hasta 0.7 - 1 micrón o formando partículas flocculadas conectadas, 3 - 7 micrones de diámetro. La tendencia para flocular puede controlarse agregando reactivos superficialmente activos, pero estos pueden también influenciar el mecanismo mediante el cual las partículas de metal crecen, tales reactivos se han usado para evitar que los polvos metálicos se adhieran en las paredes del autoclave en el cual son producidos. Si pequeñas partículas de metal se recogen en las paredes del recipiente y se mantienen ahí por fuerzas atractivas similares a las que unen a todas las partículas coloidales flocculadas juntas, entonces la mayor parte del metal será depositado en las partículas catalíticamente activas produciendo un metal de deshecho. Esto es determinado frecuentemente cuando está suelto en la pared, pero en algunos casos está muy firmemente unido.

3.3.1. PRECIPITACION DE COBRE.

La composición de la solución en la cual se lleva a cabo es probablemente la siguiente: cobre 50.0 g/l, sulfato de amonio 300 g/l, amoniaco libre 32.3g/l, poliacrilato de amonio 0.5 g/l dando una relación de amoniaco libre a cobre de 2.4 a 1. La reducción se lleva a cabo a 205°C. con una presión parcial de hidrógeno de 300 psig dando una presión total de 520 psig.

Con una relación de amoniaco libre a cobre entre 1.6 a 1 y 3 a 1 hay una reacción inicial rápida, completándose la mitad de la reducción en menos de 10 minutos. Esta es seguida por una reacción más lenta con una

curva de velocidad lineal. Las dos etapas probablemente se refieren a una reducción rápida de cobre cúprico a cobre cuproso, seguida por una reducción y desproporción -- de la última para formar el metal. La reacción es más -- rápida con cantidades más pequeñas de amoniaco libre pre-- sente, pero si menos de dos moles están presentes por ca-- da mol de cobre precipitado los iones hidrógeno formados por oxidación del hidrógeno usado no son neutralizados y el pH de la solución se hace más ácido. Esto causa una seria corrosión del acero inoxidable usado como material de construcción del equipo aumentada por la presencia -- de los iones cúpricos en la solución y por la atmósfera reductora, la que tiende a destruir la capa protectora -- del óxido en el acero. Si la relación de amoniaco a cobre es mayor de 2.4 a 1 el tiempo requerido para completar la reducción llega a ser impracticablemente grande, así que la relación óptima es de 2.3 ó 2.4 a 1. El co-- bre no está completamente en solución bajo estas condi-- ciones, y el material es formado como una mancha conte-- niendo sulfatos cúpricos y cuprosos, óxido cúprico, óxi-- do cuproso, y metal ya formado. No se requieren nú-- cleos adicionales para la formación de metal pero la -- reacción es catalizada aparentemente por la superficie -- del cobre metálico.

* La velocidad de reducción de una solución con una relación de amoniaco a cobre de 2.4 a 1 se incrementa en proporción al cuadrado de la presión parcial inicial de hidrógeno dentro del intervalo de 100-500 psi -- con la relación de 1.6 a 1 la velocidad se incrementa -- conforme a la raíz cuadrada de la presión parcial de hi--

drógeno, la cual sugiere un cambio en un proceso de determinación de velocidad conforme cambia la relación de amoniaco a cobre. La presión óptima de hidrógeno debe ser determinada considerando los materiales de construcción del recipiente y equipo auxiliar, en el cual la reducción se lleva a cabo.

Incrementando la concentración de sulfato de amonio se incrementa la velocidad de reducción, y la concentración óptima está otra vez determinada por consideraciones prácticas incluyendo el recirculamiento de la sal. Otras sales tales como el sulfato de sodio no aumentan la rapidez de la reacción como en el caso de la presencia del sulfato de amonio, esto se debe al ion amonio. Este efecto es diferente el causado por el sulfato de sodio en el caso de simples soluciones de sulfato cúprico; en este caso la presencia de sulfato de sodio aumenta la rapidez inicial de la reacción y también la eficiencia de la reacción con el hidrógeno. 34. Este incremento ha sido atribuido a la formación de la especie CuSO_4^- por asociación iónica. Es posible que los iones de amonio interaccionen con el hidrógeno para formar un radical libre o un complejo híbrido quizás sobre la misma superficie del cobre metálico.

Se encontró que la energía de activación aparente de la reacción con relaciones amoniaco/cobre de 2.4 a 1 y 1.6 a 1 es del orden de 18.3 y 17.9 kcal/mol. Este valor es algo grande y refleja en parte el gran incremento en la velocidad conforme se eleva la temperatura, obviamente la temperatura óptima debe ser escogida,

teniendo en mente la presión de vapor de agua.

La producción de polvo de cobre se lleva a cabo en una serie de operaciones intermitentes; cuando la reacción se ha completado la solución agotada se descarga, permaneciendo el sólido en el recipiente. Entonces se bombea solución nueva a la olla y el cobre en ésta es nuevamente reducido a metal. Durante estos ciclos de densificación es necesario controlar el crecimiento de las partículas de cobre, y al mismo tiempo minimizar la depositación de metal en las paredes de la olla. Muchas sustancias son adecuadas para prevenir la formación de metal en las paredes, incluyendo lignina y sus derivados, pero la sustancia empleada en la práctica es poli-acrilato de amonio. 14. Esto incrementa la densidad aparente del metal desde 2.20 hasta 2.52 g por cc. cuando se usa una concentración de 0.50 g por litro. Al mismo tiempo la distribución del tamaño de las partículas del polvo se hace más homogénea (99% pasa a través de la malla 325).

A medida que se incrementa el área superficial del cobre metálico, por precipitación de más polvo, la velocidad de reducción aumenta. Similarmente en presencia de poli-acrilato de amonio la velocidad es incrementada debido quizás a la mayor área superficial de metal. - Vemos por consiguiente, que la reducción de cobre en solución amoniacal puede ocurrir homogéneamente por nucleación de sí misma y heterogéneamente, en la superficie de la partícula de cobre metal. Es posible también que puedan ser reducidos los sólidos sin pasar a través de una etapa de solución

Alternativamente la precipitación del polvo de cobre en medios ácidos ha sido también estudiada, 13. -- sin embargo el problema de la corrosión del equipo es -- muy serio. La rapidez de la reducción aumenta al aumentar la presión de hidrógeno, la concentración del sulfato de amonio y la temperatura, pero aparentemente no fue afectada por el area superficial del cobre metálico presente.

3.3.2. PRECIPITACION DE NIQUEL

La reacción entre hidrógeno y sales de níquel en solución amoniacal es enteramente heterogenea, la investigación cinética y mecanismo de la reacción es muy -- difícil. Una cantidad considerable de información puede encontrarse en la literatura, sin embargo, muchos de éstos estudios han sido orientados hacia la determinación de las condiciones óptimas para la producción comercial de níquel metálico. 5,7, 15-19

El níquel puede ser precipitado a partir de soluciones ligeramente ácidas, 7, pero las consideraciones termodinámicas discutidas antes, muestran que las condiciones son desfavorables. También son serios los pro--blemas de corrosión bajo estas condiciones de reducción. En soluciones alcalinas es necesario tener un agente complejantes para retener el níquel en solución, y el amo--niaco es usado para este propósito. La termodinámica de la reducción ha sido discutida en el paragrafo 3.1.

Las concentraciones de las soluciones usadas -- en la producción de polvo de níquel contienen de 40-50 g

de níquel, 200-400 g de sulfato de amonio, y 20-30 g de amoniaco libre por litro. La relación de amoniaco libre a níquel es mantenida entre 1.9 y 2.2 a 1. Los iones hidrógeno formados por oxidación del hidrógeno son neutralizados por el amoniaco liberado por reducción del níquel amino a metal, de modo que el pH de la solución permanece aproximadamente constante a lo largo de la reacción. La presión de hidrógeno usada es 300-500 psig, y la temperatura de 180°-205°C. La siembra usada para iniciar la reducción en el primero de la serie de procesos de reducción intermitente puede ser un óxido de hierro producido por adición de sulfato ferroso, o sulfuro de níquel siendo los núcleos de tamaño coloidal. Una vez que el metal ha sido depositado en un núcleo de níquel actúa como la superficie catalítica en la cual la mayor parte del metal es depositado. Cuando la última de las series de reducciones denominadas de "densificación" se completa el metal y se descarga del autoclave con el líquido, se filtra la suspensión y se lavan los sólidos para eliminar la solución adherida. Inmediatamente se seca bajo condiciones reductoras. Si el metal contiene pequeñas cantidades de azufre este puede ser eliminado por calentamiento a una temperatura entre 500°C. y la temperatura de sinterizado del metal, en una corriente de hidrógeno. 20. Similarmente al proceso del cobre, también se usan agentes tensoactivos.

Los efectos de las variables en la velocidad y grado de la reducción del sulfato de níquel en soluciones del sulfato de amonio ha sido estudiado por diferentes autores. 35. Cuando menos de dos moles de amoniaco libre están presentes por mol de níquel, el pH de la so

lución disminuye conforme el metal se va depositando, — hasta que alcanza un valor en el cual la reacción cesa. Con tres moles, de amoniaco libre la reducción toma más tiempo que con dos moles por mol de níquel, mientras que si la relación es de 4 a 1 el complejo amoniacal llega a ser tan inestable que la reducción se hace difícil de — llevar a cabo.

Con una relación de amoniaco a níquel de 2 a 1 la velocidad de reducción es independiente de la concentración de níquel en solución, por lo menos hasta que el 85% de la reducción ha sido conseguido, y es de primer — orden con respecto a ambas presión de hidrógeno y area — de la superficie catalítica del níquel. La energía de — activación aparente fue encontrada ser 10.2 kcal. por — mol cuando la variación de la constante de la ley de — Henry, refiriendose la presión parcial de hidrógeno a la solubilidad del gas fue permitida. Cuando el sulfato fe rroso es agregado a la solución para proveer, núcleos de velocidad de reducción es fuertemente dependiente de la concentración del sulfato de amonio. Es probable que la sal perjudique y que debido a la alta concentración de — la misma impida la hidrolisis de la sal del hierro la — cual forma el núcleo.

Una manera alternativa de nucleación por pre- cipitación de hidroxido del níquel bajo condiciones controladas ha sido también descrita. 22. La concentración del amoniaco y la sal de amonio se mantiene dentro de un intervalo tal que cuando la temperatura es elevada a un valor entre 125° y 250°C ocurre hidrolisis parcial, dando pequeños núcleos sobre los cuales el níquel precipita

cuando el hidrógeno es introducido al interior del autoclave.

3.3.3. PRECIPITACION DE COBALTO.

La obtención del cobalto es muy similar a la descrita anteriormente. 23. Los núcleos para la iniciación de la reacción son producidos mediante la adición de una solución que contiene 2.8g por litro de cianuro de sodio y 0.2 g por litro de sulfuro de sodio en una solución que contenga 35g por litro de cobalto en forma de sulfato con una relación de amoniaco a cobalto entre 2.4 y 2.6 a 1. La reducción se lleva a cabo usando una presión de hidrógeno de 300 psig a 180°C. El polvo sembrado producido es usado como catalizador durante las subsecuentes etapas de densificación.

Algunos estudios cinéticos se han llevado a cabo, 7,24-29, y los resultados son esencialmente los mismos que los reportados para soluciones de níquel. La reducción ocurre solamente en una superficie sólida, para ello se ha usado grafito. 24. La velocidad de reducción es independiente de la presión parcial de hidrógeno es decir que la reacción es de orden cero con respecto al cobalto en solución amoniacal. Sin embargo la dependencia en la presión de hidrógeno es compleja, la velocidad es proporcional a la cantidad de grafito coloidal presente. Se sugirió un mecanismo en el cual una especie cobalto es absorbida en sitios fenólicos en el grafito, el cual reacciona para dar unas especies cobalto que contienen dos átomos de hidrógeno agregados y éste descompone

al metal. La reducción de sulfato de cobalto en solución de acetato de amonio también se ha investigado, y los resultados sugieren que acero inoxidable y vidrio catalizan la reacción.

3.3.4. SEPARACION DE METALES DURANTE LA PRECIPITACION POR HIDROGENO.

La mayor parte, de los procesos usados ahora, para la producción de polvos metálicos por precipitación por hidrógeno usan soluciones amoniacaes de las sales metálicas. Los potenciales de reducción de los complejos aminos de diferentes metales en solución serán generalmente diferentes.

Sin embargo, puesto que el valor del potencial para un metal particular depende de su concentración en la solución, una etapa puede ser alcanzada donde el metal depositado primero llegue a ser contaminado por el próximo metal en las series presentes. Esto ocurre, por ejemplo, cuando soluciones de cobre contienen níquel. Primero precipita el cobre, pero cuando la cantidad presente como sales cae de un valor suficientemente bajo el níquel es depositado en la superficie del cobre, sin embargo cuando la suspensión del cobre es agregada antes de la próxima "densificación" el níquel es disuelto, siendo reemplazado por el cobre. De este modo, ocurre poco o nada de contaminación del polvo de cobre final.

La separación de metales que tienen potenciales bastante diferentes es fácil. El zinc y hierro, por

ejemplo, no precipitan del todo. La separación más importante que se ha llevado a cabo comercialmente es cobalto de níquel. Esto ha sido estudiado en detalle, y se han desarrollado métodos para llevar a cabo una separación eficiente. 5,7,30,31. Aunque el níquel sería precipitado antes del cobalto en soluciones ácidas, los complejos amoniacales de níquel son más estables que los de cobalto bivalente, así que en soluciones amoniacales el cobalto precipitaría primero. Sin embargo como se indicó en la descripción de los procesos para la obtención de níquel y cobalto, el níquel es recuperado primero de las soluciones conteniendo ambos metales. La razón por la cual el cobalto no precipita bajo estas condiciones es probablemente que en las operaciones precedentes la solución de amoníaco es oxidada. El cobalto probablemente se oxida al estado trivalente, formando $\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}^{+++}$, e igualmente si la reducción de éste ocurre en presencia de hidrógeno, la reacción sería muy lenta, como son la mayor parte de las reacciones de complejos trivalentes de cobalto.

3.3.5. USO DE CATALIZADORES ORGANICOS EN LA PRECIPITACION DE NIQUEL.

La reducción de níquel en solución amoniacal por hidrógeno ocurre solamente en superficie catalíticamente activa. Las superficies inactivas son activadas, por ejemplo, en presencia de 0.1 ó 0.2g. por litro de antroquinona. 32,33. Otros materiales se dice que para conducirse de una manera similar son substituidos por an troquinonas, benzoquinona, naftaquinona, fenoles orto- y parapolihídricos, ácido tónico, y morín. La aplicación

de estos compuestos en la producción de metales revestidos por varios sólidos particulares se ha descrito 54, y se ha discutido la forma mediante la cual actúan.

La velocidad de reducción de la sal de níquel depende del area A de la superficie catalíticamente activa. La ecuación de velocidad puede ser escrita.

$$\begin{aligned} \text{Velocidad} &= - d [\text{Ni}^{++}] / dt = - d [\text{H}_2] / dt \\ &= KA [\text{H}_2] \end{aligned} \quad (5.17)$$

donde k es la constante de velocidad específica. En presencia de antroquinona la misma ecuación de velocidad es válida y la energía de activación aparente permanece sin cambio en 10.2 kcal/mol, aunque la velocidad puede ser - 20 veces más rápida que en ausencia del catalizador.

El modelo siguiente de sistema si ajusta a éstos hechos. La superficie de cada nucleo está cubierta por una capa adsorbida de níquel conteniendo iones, así que la velocidad de reducción de esta está controlada — por la velocidad a la cual las moléculas de hidrógeno — son adsorbidas en la superficie. Bajo condiciones constantes de agitación ésta es proporcional a la presión — parcial del hidrógeno y al area superficial. Es razona— ble considerar que la reacción entre las especies níquel adsorbido y moléculas de hidrógeno adsorbido tiene lugar solamente en ciertos sitios reactivos. La antroquinona aumenta el número de tales sitios sin afectar la ecua— ción de velocidad tal como indica la energía de activa—

ción aparente.

Cuando polvo de níquel de gran área superficial por unidad de masa y alta actividad catalítica es usado para proveer la superficie reactiva, solamente un aumento muy ligero es observado por la adición de antraquinona. Otras formas de polvo de níquel de baja actividad da velocidades de solamente un ventiaavo de las encontradas cuando es agregado el catalizador. La velocidad se incrementa linealmente conforme se incrementa la concentración de la antraquinona, alcanzando una velocidad máxima límite. Este hecho hace improbable que la explicación alternativa del efecto del catalizador sea válida, es decir, que la antraquinona incremente la entropía de activación de la velocidad controlando el proceso. Sin embargo, no hay razones obvias para que ocurriera un incremento tal en la entropía hasta que una concentración límite de antraquinona se haya alcanzado, y entonces permanezca constante a más altas concentraciones.

REFERENCIAS

- 1.- L.G. SILLEN and A.E. MARTELL, Stability constante of Metal Ion Complexes, Chemical Society (London), Special Publication No. 17, 1964.
- 2.- B. MEDDINGS and V.N. MACKIW, Symposium on Unit Processes in Hidrometallurgy, 1963, Gordon & Breach, New York, 1964, p. 345.
- 3.- H.S. HARNED and B.B. OWEN, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, 3rd edition, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1958.
- 4.- W.M. LATIMER, The oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions, 2nd edition, Prentice Hall, New York, 1952.
- 5.- F.A. SCHAUFELBERGER, J. Metals, 1956, 8, 695.
- 6.- G.N. DOBROKHOTOV, Tsvet. Met., 1956, No. 2, 27.
- 7.- F.A. SCHAUFELBERGER and T.K. ROY, Trans. Inst. Min. Met., 1955, 64, 375.
- 8.- M.M. HARING and E.G. VANDEN BOSCHE, J. Phys. Chem., 1929, 33, 161.
- 9.- A.R. BURKIN, The Chemistry Hidrometallurgical Processes, 1966, E. & F.N.SPON LTI.

- 10.- G.H. NANCOLLAS and N. PURDIE, *Quart. Rev. Chem. Soc.* (London), 1964, 18, 1.
- 11.- D.A. BLACKADDER, *The Chemical Engineer*, 1964, No. - 184 (December), CE303.
- 12.- M. CALVIN, *Trans. Faraday Soc.*, 1938, 34, 1181.
- 13.- D.J.I. EVANS, S. ROMANCHUK, and V.N. MAKIIV, *Can. Min. Met. Bull.*, 1961, 54, 530; 1964, 628, 857.
- 14.- D.J.I. EVANS and P.T. CHIANG, U.S. Patent 2,853,380 /1958.
- 15.- V.G. TRONEV, S.M. BONDIN, and A.L. KHRENOVA, *Acad. of Sci. U.S.S.R. Trans. of Platinum Section*, No. 23 1949, 123.
- 16.- V.N. MACKIIV, W.C. LIN, and W. KUNDA, *Trans. Amer. Inst. Min. Met.*, 1957 (*J. Metals*, 9), 786.
- 17.- V.N. MACKIIV, T.W. BENZ, and D.J.I. EVANS, *Chemie Ingenieur Technik*, 1962, 34, 441.
- 18.- S.C. SIRCAR and D.R. WILES, *Trans. Amer. Inst. Min. Met.*, 1960, 218, 891.
- 19.- W.G. COURTNEY and F.A. SCHAUFELBERGER, *Physical Chemistry of Process Metallurgy*, Part 2, Interscience, New York, 1961.
- 20.- V.N. MACKIIV, W. KUNDA, and D.J.I. EVANS, *Canadian -*

patent 660, 730/1963.

- 21.- B. MEDDINGS, W. KUNDA, and V.N. MACKIW, Powder Metallurgy, 1961, 775.
- 22.- F. H. SCHAUFELBERGER and W.R. MCCORMICK, U.S. Patent 2,836,485/1958.
- 23.- V.N. MACKIW and T.W. BEMZ, Extractive Metallurgy of Cooper, Niquel and Cobalt, ed.P. Queneau, Interscience, New York, 1961, p. 503.
- 24.- T.M. KANEKO and M.E. WADSWORTH, J. Phys. Chem., 1956, 60, 457.
- 25.- R.T. WIMBER and M.E. WADSWORTH, Trans. Amer. Inst. Min. Met., 1961, 221, 1141.
- 26.- W.G. COURTNEY, J. Phys. Chem., 1957, 61, 693.
- 27.- W. KUNDA, J.P. WARNER, and V.N. MACKIW, Can. Min. Bull., 1962, 65, 21.
- 28.- V.N. MACKIW, W. KUNDA, and W.C. LIN, Canadian Patent 631,939/1961.
- 29.- G.N. DOBROKHOTOV, N.I. ONUCHKINA, and Z.L. RATNER, Tsvetn. Metal., 1962, 35, 44.
- 30.- R.L. BENOIT, V.N. MACKIW, and W.C.LIN, German Patent 1,110,876/1961.

- 31.- R.L. BENOIT and V.N. MACKIW, German patent 1,106, -
741/1961.
- 32.- B. MEDDINGS, Canadian patent 632, 785/1961.
- 33.- B. MEDINGS and D.J.I. EVANS, Canadian patent 681, -
936/1964.
- 34.- E.R. MACCREGOR and J. HALPERN, Trans. Amer. Inst. -
Min. Met., 1958, 212, 244.
- 35.- V.N. MACKIW, W.C. LIN, and W. KUNDA, Trans. Amer.
Inst. Min. Met., 1957 (J. Metals, 9), 786.

4. TECNICAS EXPERIMENTALES QUE SE HAN APLICADO PARA ESTUDIAR ESTOS TIPOS DE REACCIONES.

4.1. INVESTIGACIONES REALIZADAS USANDO UN DISCO ROTATORIO.

La mayor parte de los estudios han sido hechos con discos metálicos o minerales disolviéndose en soluciones que contienen iones cianuros. Con el objeto de evitar reacciones electroquímicas los discos de metal, de aproximadamente 2 cm. de diámetro, fueron tratados y montados en receptáculos aislados eléctricamente. De esta forma la reacción se lleva a cabo uniformemente en la superficie expuesta y el área de sólido en contacto con la superficie permanece constante. Si la cantidad de cada soluto consumido durante la reacción es pequeña comparada con la cantidad total en la solución entonces la concentración de reactivo puede considerarse constante, y es por eso que la velocidad de la reacción bajo condiciones dadas de concentración, reactivo, temperatura, y velocidad de rotación del disco es constante durante cada experimento.

4.1.1. CRITICA DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS USANDO DISCOS ROTATORIOS.

Los resultados concuerdan con los obtenidos por otros métodos experimentales. Existe evidencia definitiva de que algunas de las reacciones estudiadas que están controladas por difusión bajo algunas condiciones es concluyente. Sin embargo es necesario señalar

que la velocidad de reacción es notablemente inferior a la predicha por la teoría de Levich. Con plata y sulfuro cuproso, ésta es más inferior, aún en el caso de que se produzca azufre. Esto es casi seguro se deba a la -- formación de capas de materiales insolubles durante los primeros pasos de una serie de reacciones consecutivas -- tal, como lo sugirió Kakovsky. 1-5,6.

4.2. OTRAS INVESTIGACIONES USANDO TECNICAS EXPERIMENTALES DIFERENTES DE LAS DE DISCOS ROTATORIOS DEL SOLIDO.

4.2.1. CINETICA Y MECANISMO DE DISOLUCION DE PLATA Y ORO EN SOLUCIONES CIANURO.

Varias investigaciones recientes se han llevado a cabo usando, superficies de metal inmóvil cuidadosamente preparadas en soluciones agitadas de los reactivos. 7,8,9. Los resultados se resumen a continuación:

(i) La velocidad de disolución depende del -- area superficial del metal en contacto con la solución, es decir que el mecanismo de la reacción es heterogeneo.

(ii) La velocidad de disolución 10 , depende -- de la velocidad de agitación, o sea que un proceso de -- transporte está al menos parcialmente controlando la velo-- cidad bajo las condiciones estudiadas.

(iii) El aumento crítico de la energía de activación observado en algunas reacciones es del orden de 2 - 5 kcal. g. átomo el cual es un valor característico de los procesos de difusión.

(iv) En el caso de algunas reacciones entre metales y iones cianuro aproximadamente 2 g iones de cianuro libre fueron consumidos por cada átomo g de metal disuelto y aproximadamente 0.9 g mol de peróxido de hidrógeno fue producido por cada 2 g átomos de metal disuelto. 8.

También el efecto de cambiar la concentración de cianuro y la presión parcial de oxígeno fue el mismo que el observado en los experimentos con los discos rotatorios.

REFERENCIAS

- 1.- I.A. KAKOVSKY, 6me Congr s International de la preparation des Minerais, 1963; Compte Rendu Scientifique Société de l'Industrie Min rale, Saint Etienne, 1964 p. 157.
- 2.- I.A. KAKOVSKY and YU. B. KHOLMANKIKH, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Tekh. Nauk, Metallurgia i toplivo, 1959, 97.
- 3.- I.A. KAKOVSKY and YU. B. KHOLMANKIKH, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Tekh. Nauk, Metallurgia i toplivo, 1960, 207.
- 4.- I.A. KAKOVSKY and YU. M. POTASHNIKOV, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Tekh. Nauk, Metallurgia i toplivo, 1962, 43.
- 5.- I.A. KAKOVSKY and YU. M. POTASHNIKOV, Izvest. Akad. S.S.S.R., Otdel. Tekh. Nauk, Metallurgia i toplivo, 1962, 81.
- 6.- YU M. POTASHNIKOV and I.A. KAKOVSKY, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 1962, 145. 1311.
- 7.- M. KAMEDA, Sci. Report Research Inst. Tohoku Univ., Japan, Ser. A. 1949, 1, 223.
- 8.- V. LUND, Acta Chim. Scand., 1951, 5, 555.

- 9.- G.A. DEITZ and J. HALPERN, J. Metals, 1953, 5, 1109.
- 10.- A.R. BURKIN, The Chemistry Hidrometallurgical Pro—
cesses, 1966, E. & F.N. SPON LTI (London).

5. TECNICA EXPERIMENTAL

Este estudio se orientó a la determinación de la cinética y mecanismo de la reacción entre una solución de sulfato de níquel amoniacal e hidrógeno en condiciones similares a las utilizadas en el proceso de obtención de polvo de níquel en escala industrial. Sin embargo, debido a las limitaciones presentadas por el equipo de experimentación y fundamentalmente por la reacción misma se restringió la presión y temperatura de trabajo. La restricción principal que se tuvo fue que la celda de conductividad usada en las mediciones no estaba diseñada para soportar condiciones tan drásticas; pero a pesar de todos los problemas encontrados se puede considerar que si hubo una contribución modesta a aumentar el conocimiento de la reacción. A continuación se dan algunos detalles de la técnica experimental propuesta.

5.1. DESCRIPCION DEL EQUIPO

5.1.1. REACTOR.

Se dispuso para los experimentos de un reactor bach de acero inoxidable de Brighton Cooper Works, Inc. Cincinnati, Ohio. El reactor consta fundamentalmente de un tanque cilíndrico con capacidad aproximada de 40 l., provisto de sistema de calentamiento controlado automáticamente y de agitador controlado manualmente.

El campo cilíndrico cuenta con una escotilla en la parte superior por la cual se carga, dos mirillas a los lados de ésta. A una de las cuales se le adaptó -

un termopozo y a la otra una celda de conductividad, dos entradas que dan paso al nitrógeno e hidrógeno, una que penetra por un costado del tanque y que se prolonga hasta el fondo y la otra en la parte superior del tanque respectivamente, se muestrea y descarga por una válvula situada en la parte inferior del tanque.

La agitación se lleva a cabo mediante una aspa grande y dos pequeñas que van dentro de una chaqueta de enfriamiento, este sistema de espas está movido por un motor de 3/4 de HP. que tiene acoplado un sistema de transmisión con control de velocidad manual.

El calentamiento se lleva a cabo mediante un sistema de resistencias de control automático cuya temperatura se fija y lee en una carátula situada en el tablero de control y además tiene la particularidad de que el calentamiento puede hacerse lento o rápido según interese al caso de que se trate.

Las figuras A y B muestran el detalle de la constitución del reactor.

5.1.2. PURGA DE N₂ y ALIMENTACION DE H₂.

Se hace correr nitrógeno a través del recipiente alimentándolo por la entrada lateral que se prolonga hasta el fondo y permitiéndole escapar abriendo un poco la escotilla de alimentación, con el objeto de evitar la presencia de aire dentro del tanque, ya que el oxígeno del aire hace peligrosa la operación, así que cuando es-

to se logra se suspende la alimentación y se deja escapar el nitrógeno dejando solo el mínimo necesario para evitar la entrada de aire del exterior. (Esto se controla por el manómetro). En ese momento se cierra bien la escotilla y ya estando en las condiciones requeridas para iniciar la reacción se procede a la alimentación del hidrógeno por la parte superior del reactor hasta alcanzar y mantener la presión requerida, al cabo del tiempo fijado para la reacción, se deja de alimentar hidrógeno y parte del que hay se sigue consumiendo en la reducción.

5.1.3. TERMOPAR.

Para lograr una mayor exactitud en la medida de la temp. de la reacción, así como para checar el funcionamiento del conductímetro y los demás instrumentos se usó un termopar ya que resulta sencillo observar el aumento de temperatura percibido por el termopar en el conductímetro y registrador.

5.1.4. INSTRUMENTACION.

A fin de conocer la conductividad durante la reacción se contó con una celda de conductividad (PR6000Q) cuya constante es 0.7000 cm^{-1} , de la cual se partió a un conductímetro (PW9501) de PHILIPS y de éste a un registrador potenciométrico (164) de HONEYWELL del cual se obtuvieron las gráficas mostradas en este trabajo y cuyo significado es la variación de la conductividad de la reacción ocurriendo.

La presión se controló mediante un manómetro -
ubicado en un tubo que sale de la parte superior del -
tanque cilíndrico.

5.2. CONDICIONES EXPERIMENTALES.

Una vez cerrada la escotilla de alimentación -
después de haber purgado con nitrógeno se procede a la ---
alimentación de hidrógeno hasta una presión de 10.5 kg/
cm² en el autoclave, en cuyo interior la solución ya se
encuentra a 65°C. y 85°C. según la corrida de que se tra-
te. Se mencionó ya en alguna parte del trabajo que la --
temperatura afecta la solubilidad de los gases, sin em---
bargo, para este caso como la temperatura es baja y se -
mantiene constante no produce variaciones que afecten la
reacción. La agitación se mantuvo lo más constante posi-
ble, sin embargo, debido a problemas con el equipo de ---
agitación en ocasiones hubo alteraciones durante la re---
ducción.

5.2.1. SOLUCION

Se trabajó con 40 l. de una solución amoniacal
conteniendo al níquel que se desea reducir y cuyos compo-
nentes son sulfato de níquel y una pequeña cantidad de -
sulfato de hierro el cual sirve como catalizador a la --
reacción de reducción del níquel por hidrógeno, esto fue
descubierto durante el desarrollo de los procesos en el
laboratorio de investigaciones de las minas de Sherritt
Gordon Ltd. cuando observaron que la adición de una sal
ferrosa a la solución no solo cataliza la reducción del
níquel por hidrógeno si no que también favorece la forma

ción de un polvo de níquel muy fino y activo, habiéndose preparado con el objeto de observar el efecto de la variación de la relación NH_3/Ni , soluciones con relaciones mayores y menores al óptimo reportado en la literatura.

5.2.1.1. TIEMPO DE REACCION.

El tiempo de reacción se eligió en base a la cantidad de níquel reducido. Se observó que a las condiciones de trabajo seleccionadas, el tiempo en el que se alcanza la mayor conversión es ocho horas por lo tanto, ésta fue la duración de cada corrida.

5.2.1.2. ANALISIS QUIMICO.

En la discusión de resultados se analizan los efectos de la variación de la relación NH_3/Ni , basta en éste inciso decir que el intervalo de variación de esta relación fue entre 0.0105 y 20.0, usando cantidades diferentes de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NH_3 y H_2O que oscilan entre valores desde 4.773 kg., 79.633 g. y 613, 33g -- Hasta 14.32 Kg., 238.9 g. y 1840 g. respectivamente y -- aforando a 40 l. en todos los casos. Esto último justifica lo que hemos venido diciendo de que se trata de un proceso hidrometalúrgico, más específicamente de una -- reacción de precipitación, que junto con lixiviación y -- purificación de solución integran este tipo de procesos y es lo que los distingue de un proceso pirometalúrgico.

5.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Es usado un método conductimétrico para observar la variación de la concentración de los iones metálicos conforme la reacción progresa. Este trabajo sugiere un método novedoso y de particular importancia debido a que de los resultados obtenidos se puede sacar información de la reacción en una forma directa, fácil de visualizar e interpretar lo que constituye una fuerte ventaja sobre otros métodos y que permite hacer sugerencias y -- llegar a conclusiones rápidas ya que se puede ver la presencia de acontecimientos extraños en el momento en que se presentan que posiblemente no se observarían sin un método adecuado. El procedimiento experimental es como sigue: una vez cargado el tanque con la solución amoniacal y llevado a una temperatura de 65°C y 85°C según la corrida, es purgado con nitrógeno, después se carga el hidrógeno hasta una presión de 10.5 Kg/cm² empezando así la reducción. Ahora la información se refleja en la gráfica del registrador potenciométrico, el cual está conectado a un conductímetro y éste a su vez a la celda de -- conductividad la cual está en contacto con la mezcla reaccionante de tal manera que se puede percibir cualquier variación en ésta. Por otra parte y con el objeto de -- complementar la información anterior se tomaron las muestras a las que nos referimos en subcapítulos anteriores.

Debido a que el equipo disponible no permite -- trabajar a presiones mas elevadas de 10.5 Kg/cm² ésta se mantuvo constante durante las corridas así mismo la temperatura no se varió gran cosa, otro de los problemas importantes que presenta el equipo es la dificultad de ob-

tener muestras representativas ya que el conducto por el que se muestrea es bastante grande además de presentarse el gravísimo problema de que se bloquea a causa del níquel que se va reduciendo conforme transcurre la reacción.

No obstante las dificultades en la investigación de esta reacción, se dispone la información amplia, la mayor parte de la cual encaminada a las mejores condiciones para la producción comercial de níquel, de ahí su importancia y la razón por la cual fue escogida.

5.3.1. MUESTREO

Durante la reducción fueron tomadas muestras por una válvula situada en la parte inferior del tanque a intervalos convenientes de tiempo para el análisis, con el objeto de observar la variación exacta de las concentraciones de los reactivos en el transcurso de la reacción. Los intervalos de tiempo entre muestra y muestra fueron de 30 minutos para las primeras corridas y de 15 minutos para la última, esto con el fin de observar mejor la variación de la concentración lo cual fue difícil. Las muestras fueron de 50 ml. aproximadamente para hacerla representativa ya que el conducto por el cual se muestreo es grande. Los resultados de las diferentes corridas son referidos en 6.

5.3.2. ANALISIS QUIMICO

Se analizaron las cantidades de Ni^{2+} y NH_3 en cada muestra por volumetria 3, titulando el Ni^{2+} con EDTA 0.1M y como indicador murexida y el NH_3 HCl 1.0M y como indicador anaranjado de metilo para el amoniaco, como para la alimentación.

El ion níquel forma dos complejos amoniacales estables cuando se añade una pequeña cantidad de una solución de hidróxido de amonio a otra de una sal de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de color verde) y se forma un precipitado verde pálido de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ el cual se disuelve por adición de mas hidróxido de amonio dando una disolución azul que todavía con mas hidróxido de amonio cambia de color a azul violeta claro, condiciones en las cuales se procedió al análisis de Ni^{2+} .

Se sabe de la literatura que este complejo azul violáceo claro es el ion hexaamino níquel, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{++}$ puesto que el mismo color también lo presentan el $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ cristalino y otros cristales que contienen 6 moléculas de amoniaco por cada ion de níquel y por que los estudios con rayos X han revelado la presencia de estos cristales de complejos octaédricos en los que las 6 moléculas de amoniaco están situadas alrededor del ion níquel en los vértices de un octaedro regular.

El complejo azul es probablemente el ion tetra amino dihidrato níquel, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$. Estudios cuidadosos del cambio de color en la concentración crecien-

te de amoniaco indican que estas moléculas se van adicionando una a una y que existen todos los complejos siguientes: $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)^{++}$, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2^{++}$, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3^{++}$, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4^{++}$ y $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{++}$.

No existe un orden acerca de la estabilidad o composición de los complejos, excepto que frecuentemente los iones unipositivos adicionan dos moléculas de amoniaco, los bipositivos 4 y los tripositivos 6. Se explica esta regla por el principio de electronegatividad; si los enlaces metal-nitrógeno tienen un 50% de carácter iónico, estas fórmulas conducen a una carga eléctrica cero sobre el átomo metálico.

Podemos concluir que los complejos estables -- del níquel son: $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{++}$ y $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{++}$ y de los valores reportados en la literatura 2, de las constantes de estabilidad son mayores las del níquel EDTA que las del níquel amoniaco lo cual justifica la aplicación del método de análisis puesto que el amoniaco es desplazado por el EDTA.

REFERENCIAS

- 1.- LINUS PAULING, Química General
- 2.- M. GUTIERREZ CONTRERAS, Manual de Análisis Cuantitativo, Segunda edición, Comisión de operación y Fomento de Actividades Académicas Sección editorial, México 1960.
- 3.- ARTHUR VOGEL, Análisis Químico Cuantitativo.

6. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Un mecanismo de nucleación durante la reducción con hidrógeno de cobre a partir de sus sales solución acuosa ha sido reportado por varios autores.¹ Aunque de éste estudio el sistema investigado estaba formado por sales de níquel no existe ninguna razón para pensar que el mecanismo inicial de formación del níquel metálico sea diferente al de nucleación.

La mayor parte de los autores que han estudiado éste sistema están de acuerdo con lo mencionado en párrafos anteriores y existe en lo general bastante información acerca de la cinética; sin embargo, no se ha hecho ningún intento para probar el mecanismo inicial de nucleación.

Por consiguiente los objetivos principales de éste trabajo se orientaron hacia el establecimiento de argumentos que permitan al menos cualitativamente el esclarecimiento de ésta primera etapa. Tal como se mencionó en la parte introductoria de éste trabajo los conceptos de la teoría clásica de la nucleación son inaplicables dada la escasa solubilidad de los metales en agua.

En éste estudio se utilizó un método conductimétrico para seguir la cinética de la reacción. La conductividad eléctrica de la solución fue medida y registrada continuamente y simultáneamente se analizó el contenido de níquel y amoniaco libre de la solución. La información obtenida mostró muchos de los aspectos ya conocidos de la cinética de éste tipo de reacción a saber.

De acuerdo con las figuras de la 6.1 a la 6.5- que provienen y se complementan con los resultados de -- las tablas 6.1 a la 6.5 a) y b) puede comprobarse que -- cuando la relación molar de NH_3/Ni es de 2, el níquel -- puede reducirse completamente, quedando al final de la - reducción todo el amoniaco neutralizado por el H^+ generado, también puede observarse que no todo el níquel se -- reduce cuando la concentración inicial de NH_3 es menor - que la requerida para neutralizar el ácido formado durante la reducción lo que se traduce en una disminución del pH que para la reducción, y cuando la concentración inicial de NH_3 fue mucho más alta que la requerida este - quiométricamente puede notarse un final abrupto debido a la formación de complejos.

Para establecer una comparación entre nuestros resultados y los obtenidos por otros investigadores 2 -- trazamos al lado de las gráficas que obtuvimos las obtenidas por ellos, aunque, debemos recalcar el hecho de -- que las condiciones de trabajo fueron bien distintas --- como se indica en cada curva.

La corrida No. I dió una gráfica como las mostradas en las figuras de la (6.1) a la (6.8). Se toma-- ron muestras cada 30 minutos. El rollo del registrador - se hizo correr a una velocidad de 2 minutos por pulgada, durante los primeros 65 minutos, con el objeto de observar con más precisión las variaciones en un pequeño in-- tervalo de tiempo, posteriormente las velocidades fueron de 5 y 10 minutos finalmente y así se conservo hasta finalizar ésta y las siguientes corridas.

Se observo durante los primeros 80 minutos de acuerdo a las figuras (6.1) a (6.3), una serie de ciclos que duraron de 6 a 8 ó 9 minutos y que parten de un punto de menor conductividad seguido por un brusco incremento de ésta en una fracción de minuto y que posteriormente va disminuyendo en el tiempo que dura el ciclo para después en una fracción de minuto volver a incrementar la conductividad y asi sucesivamente hasta terminar los ciclos, habiendose mantenido constante el promedio de la conductividad, a esto siguio un período de conductividad casi constante con pequeñas bruscas variaciones que podrían recordar a los ciclos anteriores de acuerdo a la figura (6.4), después vino un período de cambios bruscos e irregulares que duro aproximadamente 50 minutos, al cual siguio una pequeña disminución en la conductividad durante 15 minutos y se mantuvo constante hasta completar 4 horas, esto esta representado por las figuras (6.5), (6.6), durante la siguiente 1.30 horas se repitieron los ciclos como al principio y durante éste período de tiempo el registrador potenciométrico utilizado indicó variaciones desde 30 mv. hasta 66.5 mv. y nuevamente hasta 24 mv. las figuras (6.7), (6.8), muestran ésta sección, la parte final de ésta corrida fue un pequeño intervalo de conductividad constante y otro de cambios bruscos.

Las figuras de la (6.9) a la (6.12), muestran los resultados obtenidos en la corrida No. 2 en la que la relación de NH_3/Ni fue menor de 2.

Durante las primeras 5 horas de esta corrida se observo un aumento casi constante en la conductividad con pequeñas variaciones a lo largo del intervalo, las figuras (6.9), (6.11), muestran éste resultado, y se --

pueden identificar al principio de la corrida unos ciclos pequeños diferentes a los de la primera corrida en que, en éstos aumenta la conductividad, los ciclos después se van desvaneciendo hasta que no se pueden observar. En la siguiente 1.30 horas la conductividad se mantuvo con pequeñas variaciones, figura (6.12), casi en el mismo valor para disminuir unos 20 mv. durante la última 1.30 hora.

El comportamiento de la conductividad en la -- primera parte de la corrida No. 3, fue muy similar al de la primera parte de la corrida No. 2 solo que el aumento en la conductividad fue mucho más discreto y hubo menos variaciones bruscas a lo largo de la grafica de las figuras (6.13), (6.14), que ilustran esta situación.

Se hicieron dos corridas de las cuales la in-- formación gráfica que se tiene no es satisfactoria debido a que la celda de conductividad fue afectada por la - solución.

REFERENCIAS

- 1.- WELBY G. COURTNEY, Nucleación of copper metal from - aqueous solution, New York 1958.
- 2.- V.W. Maackiw, W.C. LIN, and W. KUNDA, Reduction of $\frac{1}{2}$ Nickel by Hydrogen from Ammoniacal Nickel Sulfate Sol u tions (J. Metals), June 1957.

7. DISCUSION DE RESULTADOS

Se encontró en la practica que cuando hay en la solución original la relación molar de dos moles de amoniaco por mol de níquel, como se observa en las tablas de resultados de las corridas 3 y 5, en las que el níquel reducido fue el 97.375% y el 95.7 % respectivamente del níquel original cargado, ó relaciones muy cercanas a ésta, la mayor parte del níquel es reducido al final de la reacción y la mayor parte también del amoniaco es neutralizada por el H⁺ generado. Esto es congruente con lo reportado de que a una relación original de $\text{NH}_3/\text{Ni} = 2$, al final de la reacción todo el níquel ha sido reducido y todo el amoniaco neutralizado.

En las tablas de resultados de las corridas 2 y 4, en las que el níquel reducido fue el 41.4 % y 81.95 % respectivamente del níquel original cargado, se puede observar que hay menos amoniaco en la solución original que la cantidad este quiometrica necesaria para la reducción completa y esto se aprecia puesto que la relación de NH_3/Ni es menor de 2, aquí el pH de la solución cae porque el amoniaco es neutralizado y la reducción se detiene antes de que el níquel sea reducido completamente.

Podemos ver que en la corrida No. 1 se redujo solo el 67 % del níquel debido a que habia más de dos moles de amoniaco por mol de níquel en la alimentación original y en éste caso conforme procede la reducción se incrementa la relación de NH_3/Ni y forma más complejos antes de reducir todo el níquel y también se para la

reducción.

El pequeño cambio en la temperatura de trabajo no produce variación en el coeficiente de temperatura de cambio de solubilidad que amerite atención en este caso.

Ahora, por lo que a las gráficas obtenidas en el registrador se refiere podemos observar lo siguiente:

Observando la primera corrida en una forma completa se ve claramente que hubo una disminución en la conductividad entre sus puntos extremos, esta es debida probablemente a que la reducción fue detenida o más bien disminuida debido a que el amoniaco no fue neutralizado como se explicó antes a causa de su relación de NH_3/Ni mayor de 7 al principio de la reacción. Atribuyo los ciclos mostrados por las figuras (6.1) - (6.3) y (6.7), - (6.8), al principio de ésta reacción a reducciones rápidas de níquel que aumentan la conductividad al momento - seguidas por un período de incremento de la relación de NH_3/Ni y formación de más complejos que disminuye la reducción y con esta la conductividad, el período de conductividad casi constante puede ser debido a que la relación NH_3/Ni es tan grande y hay tantos complejos presentes como para que la reducción prosiga a las condiciones existentes de presión y temperatura, el período de cambios bruscos e irregulares de casi una hora que no siguen ningún patrón puede ser atribuido a la inconsistencia de la agitación pues como se refirió en alguna parte de éste trabajo, ésta juega un papel importante en la reducción debido a que ésta no es lo suficiente---

mente rápida como para despreciar pequeñas variaciones.- Al iniciar las 4 horas finales de operación de ésta -- corrida la relación molar de NH_3/Ni se situó nuevamente -- como al principio y ciclos semejantes en su mayoría a -- los primeros se presentaron otra vez debidos a las mis-- mas razones de antes, y los no tan semejantes, probable-- mente, a la agitación, los períodos de conductividad -- constantes y cambios bruscos de ésta, se repitieron de-- manera similar a como al principio.

En el caso de la segunda corrida, caso en el -- que la relación de NH_3/Ni fue menor de 0.625 al princi-- pio de la reacción, se tiene evidencia de que, el aumen-- to casi constante en la conductividad durante las prime-- ras 5 horas de operación es debido a que el níquel en -- el estado oxidado Ni^{2+} está pasando a níquel en el esta-- do reducido Ni^0 y este último como todos los metales es-- mejor conductor, durante el tiempo que siguió a esto la-- conductividad se mantuvo casi constante y luego una pe-- queña disminución debido probablemente a la caída de pH de la solución y a la neutralización del amoniaco.

En la corrida No. 3 se observa un aumento en -- la conductividad semejante a las 5 primeras horas de la segunda corrida pero más discreto y más constante, cau-- sado similarmente por la formación continua de níquel me-- tálico, con la diferencia de que en éste caso éste aumen-- to debió continuar de la misma manera hasta finalizar, -- es decir, hasta haber conseguido reducir todo el níquel-- y neutralizar todo el amoniaco, punto en el cual se esta-- bilizara la conductividad.

CONCLUSIONES

La medición de la conductividad como método -- para rastrear la cinética de la nucleación ha sido aplicada con éxito en soluciones acuosas de sustancias li-- garamente solubles. Desafortunadamente la dependencia -- de la conductividad con la concentración y temperatura-- puede ser irregular. Se pueden mencionar varios ejem--- plos en los cuales ha sido aplicado para determinar el -- tiempo que tarda en la aparición de la nueva fase. En -- el caso del presente estudio es pertinente señalar que -- no se encontró información previa en cantidad suficien-- te de la conductividad de los complejos amoniacales de -- níquel para tener un punto de comparación de las gráfi-- cas obtenidas en éstos experimentos.

Regresando al problema del fenómeno de la nu-- cleación es conveniente discutir en forma breve cuales -- son las teorías existentes acerca del mecanismo de apa-- rición e una nueva fase:

a) Teoría de Gibbs Volmer

La aparición espontánea de una nueva fase ocu-- rre cuando un sistema se encuentra en un estado de dese-- equilibrio y cuando la desviación del equilibrio es sufi-- ciente para que se lleve a cabo la aparición de esa --- nueva fase. Obviamente la generación de una nueva fase-- no es nada más que una tendencia a regresar al sistema -- a su estado de equilibrio. La mayoría de las teorías -- modernas de transformaciones de fase están basadas en -- las ideas de Gibbs. De acuerdo con las ideas de Gibbs.-

un sistema aislado se encuentra en estado de equilibrio-- si cuando la energía del sistema es constante un peque-- ño cambio en su estado reduce o no afecta el valor de la entropía. Sin embargo si este cambio en el estado de -- equilibrio aumenta la entropía entonces la estabilidad - del sistema se ve afectada y el sistema se ve afectado - en su estado de equilibrio. Esto constituye la base de la teoría de Gibbs Volmer la cual en resumen establece - que el tamaño del núcleo depende del grado de despla-- zamiento del equilibrio del sistema.

Un resumen del desarrollo matemático de ésta - teoría se da en el apéndice "A".

Teoría de Christiansen.- Esta teoría está ba-- sada en la idea de la formación de cadenas poliméricas - es decir, como si fuera una reacción química de polimeri-- zación. En éste caso el núcleo contiene un número fijo - de átomos y no depende del grado de sobresaturación de - la solución. Un resumen de ésta teoría se puede ver en la referencia No. 1

En la formación de núcleos de níquel durante - la reducción por hidrógeno en medio acuoso las ideas bá-- sicas de la teoría de Gibbs no pueden ser aplicadas dado que los metales son practicamente insolubles por lo tan-- to, es muy probable que la teoría del núcleo constante - pudiera ser aplicable a este problema. Como ya se men-- cionó anteriormente en el caso del cobre existe alguna - evidencia experimental de que la rapidez de nucleación - es independiente de la temperatura y las actividades -- desde el punto de vista de la teoría del núcleo constan-- te.

Aunque en los experimentos realizados en éste trabajo no fue posible por este método obtener información de la etapa de nucleación la medición de la conductividad eléctrica parece ser un buen sistema de control del proceso a escala comercial ya que la formación de un cristal incluye básicamente dos etapas: Nucleación y crecimiento. Siendo más fácil de controlar el proceso que en el caso por ejemplo, de la medición de pH de la solución.

Se resumen las conclusiones obtenidas en éste trabajo:

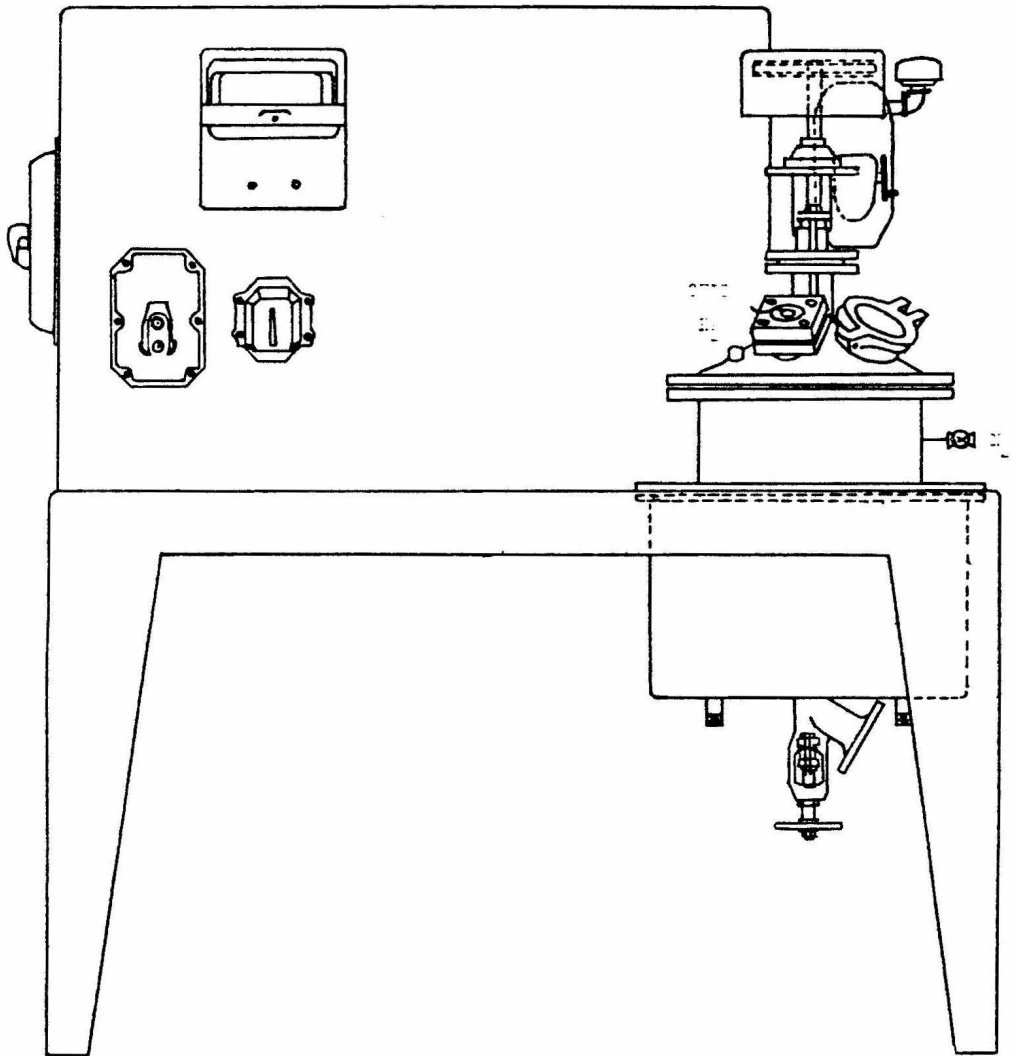
a) Es necesario tener información de la conductividad eléctrica de los complejos amoniacales con el objeto de tener un punto de comparación.

b) El método utilizado en éste trabajo no es adecuado para estudiar la nucleación ya que la conductividad eléctrica de la solución usada es grande, al menos en el intervalo de concentraciones usado comercialmente sin embargo, no se rechaza la idea de poder trabajar con soluciones más diluídas.

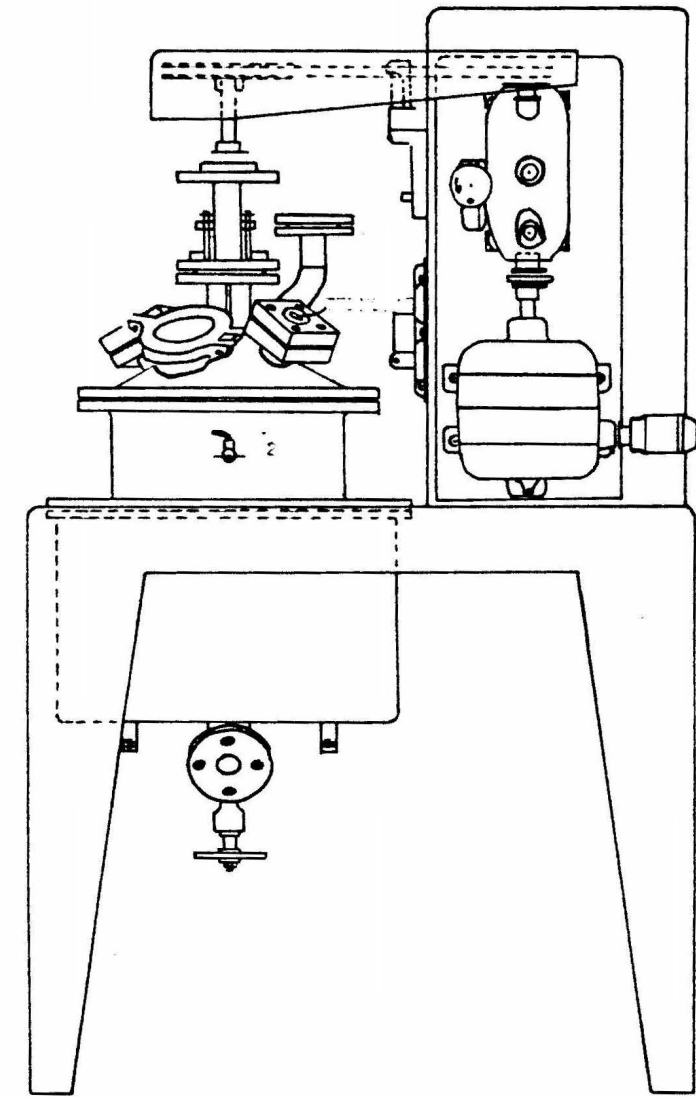
c) El rastreo de la reacción mediante la medida de la conductividad eléctrica fue muy bueno ya que los cambios de concentración fueron fácilmente detectables.

REFERENCIAS:

- 1.- FUGENIL V. KHAMSKII, Chrystalization From solutions.



ALABORATORIO DE QUÍMICA, EQUIPO BÁSICO EN LA ESCUELA DE QUÍMICA



VERBODEN TOEGANG TOT DEZELFDE ZONDER TOEGESTEMDTE TOEGANG TOT DEZELFDE

FIGURAS Y TABLAS
 TABLA 1 A
 CÓRRIDA No. 1

CARGA:

40 Litros

REACTIVOS

 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 4.773 \text{ Kg.}$ $\text{NH}_3 = 613.33 \text{ g.}$ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 79.633 \text{ g.}$ H_2

TEMPERATURA DE OP.:

85°C = 185°F

PRESION DE OP.

150 lb/pulg.

Muestras tomadas c/30 min.

RESULTADOS DE LOS ANALISIS:

MUESTRA No.	TIEMPO hr.	ml. HCl 1.0 M para tit. NH_3 (1 ml. de sln.)	ml. EDTA 0.1 M para tit. Ni (0.5 ml. de sln.)	EN 1 l. de sln.		En 40 l. de sln.	
				g. NH_3	g. Ni	g. NH_3	g. Ni.
1	0.30	2.45	1.6	41.65	18.7912	1666	751.20
2	1.00	2.35	1.45	39.95	17.0258	1598	681.032
3	1.30	2.35	1.25	39.95	14.6774	1598	587.20
4	2.00	2.30	1.23	39.10	14.4226	1564	577.60
5	2.30	2.30	1.17	39.10	13.738	1564	549.52
6	3.00	2.20	1.0	37.40	11.542	1496	469.68
7	3.30	2.15	0.95	36.55	11.1548	1462	466.192
8	4.00	2.10	0.95	35.70	11.1548	1428	466.192
9	4.30	2.13	0.90	36.25	10.5678	1450	422.712
10	5.00	2.10	0.70	35.70	8.2194	1428	328.776
11	5.30	1.90	0.80	32.30	9.3936	1292	375.744
12	6.00	1.80	0.60	30.60	7.0452	1224	281.808
13	6.30	1.95	0.60	33.15	7.0452	1326	281.808
14	7.00	1.90	0.60	32.30	7.0452	1292	281.808
15	7.30	1.90		32.30		1296	
16	8.00	1.80	0.53	30.60	6.2232	1224	248.928

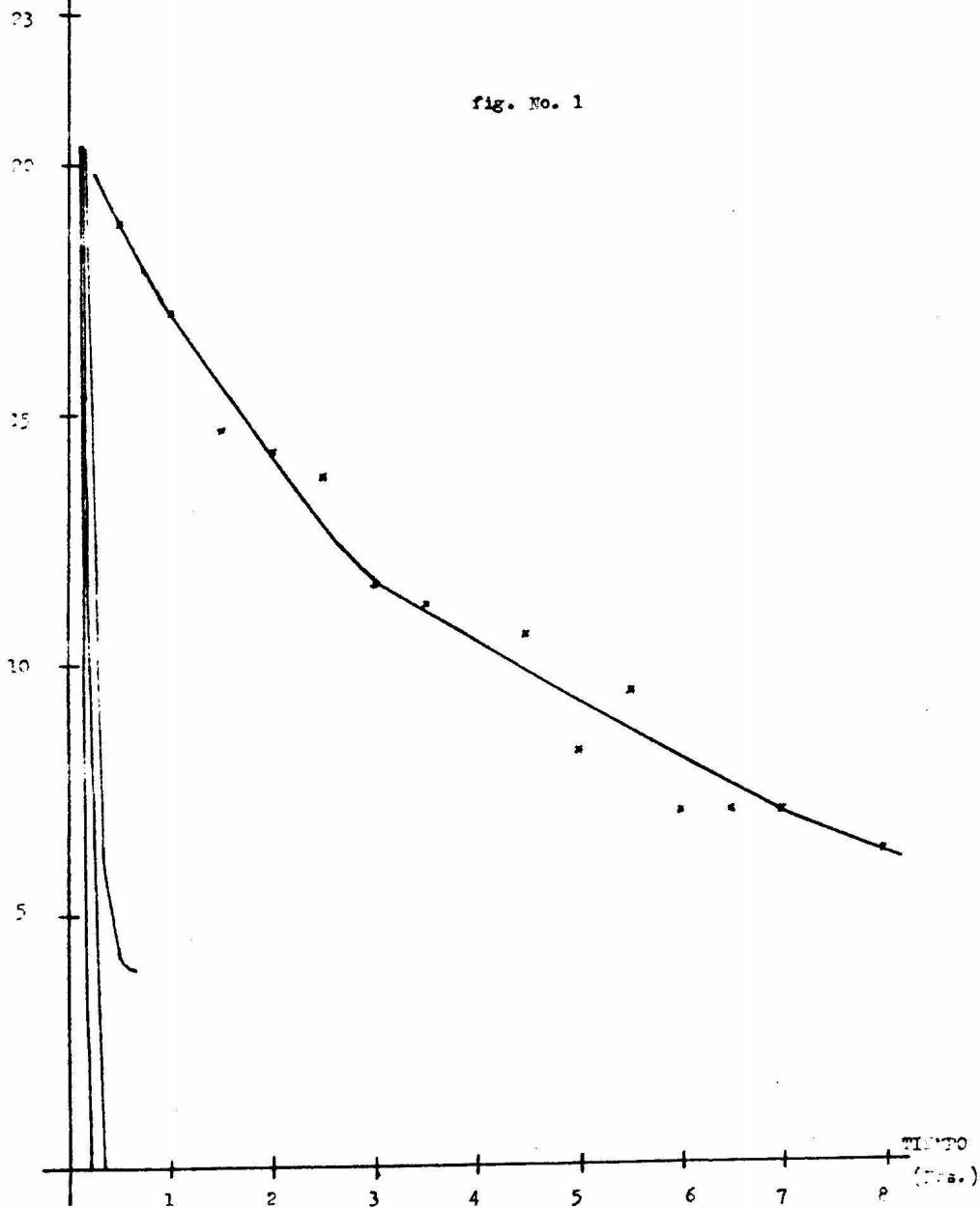
T A B L A 1 8
C O R R I D A N o . 1

RELACIONES MOLARES OBTENIDOS EN CADA MUESTRA:

MUESTRA No.	MOLES DE NH ₃ EN 1 l. DE SLN.	MOLES DE Ni EN 1 l. DE SLN.	RELACION MOLAR NH ₃ Ni
1	2.45	0.32	7.67
2	2.35	0.2915	8.05
3	2.35	0.251	9.35
4	2.30	0.246	9.48
5	2.30	0.234	9.8
6	2.20	0.1985	11.1
7	2.15	0.19	11.3
8	2.10	0.19	11.05
9	2.125	0.2675	7.95
10	2.10	0.1405	14.9
11	1.9	0.16	11.85
12	1.8	0.12	15.0
13	1.95	0.12	16.25
14	1.9	0.12	15.8
15	1.9		
16	1.8	0.106	17.0
17			
18			

CALCULOS HECHOS CON REGLA DE CALCULO.

fig. No. 1



T A B L A 2 A
C O R R I D A D No.2

CARGA:

40 Litros

REACTIVOS

 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 14.32 \text{ Kg.}$ $\text{NH}_3 = 1840. \text{ G.}$ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 238.9 \text{ g.}$ H
2

TEMPERATURA DE OP.:

65°C = 149°F

PRESION DE OP.:

150 lb/pulg.

Muestras tomadas c/30 min.

RESULTADO DE LOS ANALISIS

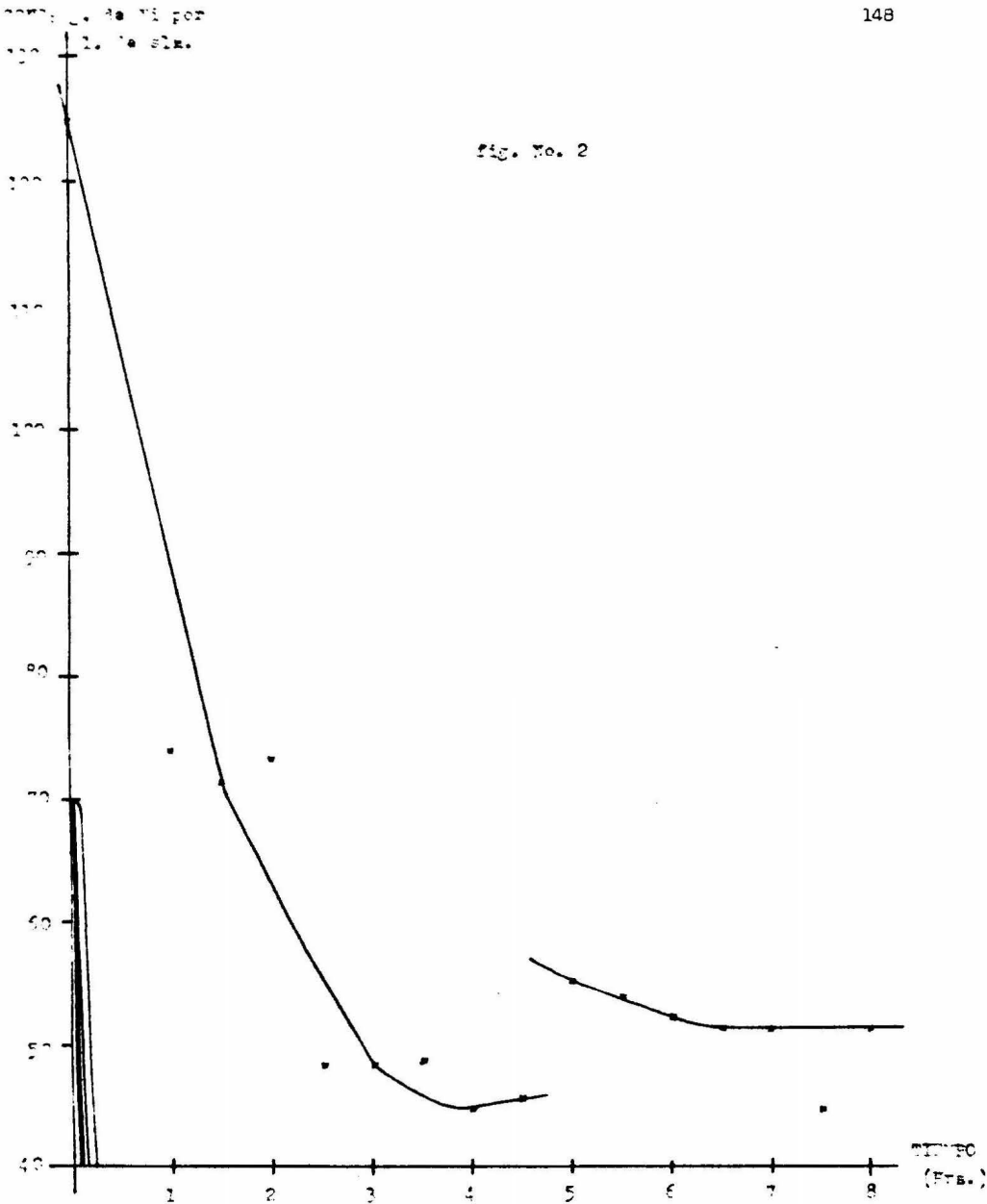
MUESTRA No.	TIEMPO hr.	m. HCl 1.0N para tit. NH_3 (1 ml. de sln.) ³	ml. EDTA 0.1M para tit. Ni-ml. de sln.)	En 1 g. NH_3	1. de sln. g. Ni	En 40 1. de sln. g. Ni
1	0.00	.20	10.60	3.40	124.4652	136 4970
2	0.30	.20	11.10	3.40	130.0000	136 5200
3	1.00	.40	6.30	6.80	73.9746	272 2950
4	1.30	.55	6.10	9.35	71.6262	374 2865
5	2.00	.50	6.25	8.50	73.3875	340 2930
6	2.30	.40	4.10	6.80	48.1422	272 1920
7	3.00	.45	4.10	7.65	48.1422	306 1920
8	3.30	.45	4.15	7.65	48.7293	306 1940
9	4.00	.40	3.80	6.80	44.6196	272 1785
10	4.30	.40	3.90	6.80	45.7938	272 1830
11	0.00	.40	4.45	6.80	52.2519	272 2090
12	5.00	.35	4.70	5.95	55.1870	238 2210
13	5.30	.50	4.60	8.50	54.0132	340 2210
14	6.00	.55	4.45	9.35	52.2519	374 2090
15	6.30	.50	4.40	8.50	51.6648	340 2060
16	7.00	.55	4.40	9.35	51.6648	374 2060
17	7.30	.40	3.80	6.80	44.6196	272 1780
18	8.00	.40	4.10	6.80	51.6648	272 2060

T A B L A 2 B
C O R R I D A N o. 2

RELACION MOLARES OBTENIDOS EN CADA MUESTRA:

MUESTRA No.	MOLES DE NH ₃ EN 11. DE SLN.	MOLES DE Ni EN 11. DE SLN.	RELACION MOLAR $\frac{NH_3}{Ni}$
1	0.2	2.125	0.0106
2	0.2	2.215	0.0105
3	0.4	1.26	0.3175
4	0.55	1.22	0.45
5	0.5	1.25	0.399
6	0.4	0.82	0.4875
7	0.45	0.82	0.55
8	0.45	0.83	0.542
9	0.4	0.76	0.5275
10	0.4	0.78	0.513
11	0.4	0.895	0.446
12	0.35	0.94	0.3725
13	0.5	0.92	0.545
14	0.55	0.895	0.6125
15	0.5	0.88	0.568
16	0.55	0.88	0.625
17	0.4	0.76	0.5275
18	0.4	0.88	0.455

fig. No. 2



T A B L A 3 A
C O R R I D A No. 3

CARGA:
40 Litros

REACTIVOS

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 47733 \text{ Kg.}$

$\text{NH}_3 = 613.33 \text{ g.}$

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 74.4173$

H_2

TEMP. DE OP. DE 0 a 4 Hrs. = 65°C

TEMP. DE OP. DE 4 a 8 Hrs. = 85°C

PRESION DE OP.:

150 lb/pulg.

Muestras tomadas c/30 min.

RESULTADOS DE LOS ANALISIS

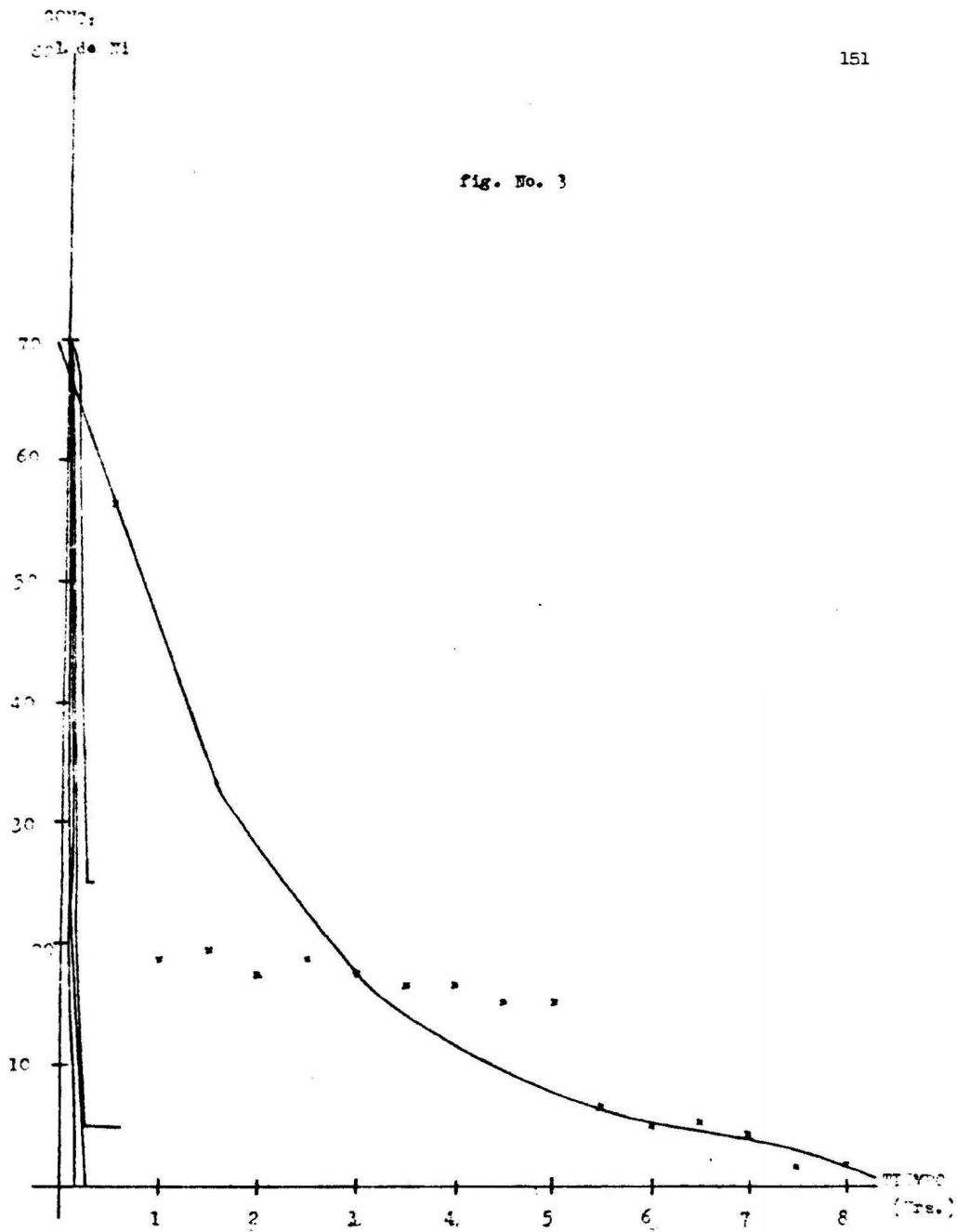
MUESTRA No.	TIEMPO hr.	ml. HCl 1.0M para tit. NH_3 (1 ml. de sln.)	ml. EDTA 0.1 M para tit. Ni - ml. de sln.)	En 1 1. de sln g. NH_3 g. Ni		En 40 1. de sln. g. NH_3 g. Ni	
1	0.00	0.10	5.70	1.70	66.9294	68	2677.176
2	0.30	0.30	4.80	5.10	56.3616	204	2254.464
3	1.00	0.90	1.50	15.30	18.7872	612	751.4888
4	1.30	1.00	1.65	17.00	19.3743	680	774.972
5	2.00	1.05	1.50	17.85	17.6130	714	704.520
6	2.30	1.10	1.50	18.70	18.7872	748	751.488
7	3.00	1.15	1.50	19.55	17.6130	782	704.520
8	3.30	1.15	1.40	19.55	16.4388	782	657.552
9	4.00	1.15	1.40	19.55	16.4388	782	657.552
10	0.00	1.10	1.40	18.70	16.4388	748	657.552
11	0.30	1.15	1.30	19.55	15.2646	782	610.584
12	1.00	0.80	1.30	13.60	15.2646	544	610.584
13	1.30	0.90	0.55	15.30	6.4581	612	258.324
14	2.00	0.80	0.50	13.60	5.8710	544	234.840
15	2.30	0.80	0.45	13.60	5.2839	544	211.356
16	3.00	0.70	0.35	11.90	4.1097	476	164.388
17	3.30	0.60	0.15	10.20	1.7613	408	70.452
18	4.00	0.60	0.15	10.20	1.7613	408	70.452

T A B L A 3 B
C O R R I D A No. 3

RELACIONES MOLARES OBTENIDOS EN CADA MUESTRA:

MUESTRA No.	MOLES DE NH ₃ EN 1 l. DE SLN.	MOLES DE Ni EN 1 l. DE SLN.	RELACION MOLAR NH ₃ Ni
1	0.1	1.14	0.088
2	0.3	0.965	0.31
3	0.9	0.32	2.81
4	1.0	0.33	3.03
5	1.05	0.3015	3.47
6	1.1	0.32	3.44
7	1.145	0.3015	3.81
8	1.145	0.282	4.08
9	1.145	0.282	4.08
10	1.1	0.282	3.9
11	1.145	0.26	4.415
12	0.8	0.26	3.7
13	0.9	0.11	8.4
14	0.8	0.1	8.0
15	0.8	0.09	8.9
16	0.7	0.0715	9.8
17	0.6	0.03	20.0
18	0.6	0.03	20.0

fig. No. 3



T A B L A 4 A
C O R R I D A No. 4

TEMPERATURA DE OP.:

CARGA:

65°C = 149°F

40 Litros

PRESION DE OP.:

150 lb/pulg.

Muestras tomadas c/30 min.

RESULTADO DE LOS ANALISIS

MUESTRA No.	TIEMPO hrs.	ml. HCl 1.0M para tit. (1 ml. de sln.)	ml EDTA 0.1M para tit. Ni ml. de sln).	En 1 l. de sln. g. NH ₃	En 40 l. de sln. g. NH ₃	En 40 l. de sln. g. Ni
1	0.00		1.93		20.688	475.64
2	0.30	0.43	1.45		15.5266	292.4
3	1.00	0.22	0.80	3.740	6.9664	149.6
4	1.30	0.15	0.50	2.550	5.354	102.0
5	2.00	0.10	0.35	1.700	3.7478	68.0
6	2.30	0.0	0.45	0.850	4.8186	34.0
7	3.00	0.25 ⁺	0.35	0.425	3.7478	17.0
8	3.30	0.25	0.40	0.425	4.2832	17.0
9	4.00	0.25	0.35	0.425	3.7478	17.0
10	4.30	0.25	0.40	0.425	4.2832	17.0
11	5.00	0.25	0.35	0.425	3.7478	17.0
12	5.30	0.25	0.35	0.425	3.7478	17.0
13	6.00	0.25	0.30	0.425	3.2124	17.0
14	6.30	0.17	0.30	0.289	3.2124	11.56
15	7.00	0.20	0.35	0.340	3.7478	13.6
16	7.30	0.25	0.35	0.425	3.7478	17.0
17	8.00	0.25	0.35	0.425	3.7478	17.0

⁺ De esta muestra en adelante son los ml. de HCl 1.0M para titular 10 ml. de solución.

T A B L A 4 B
C O R R I D A No. 4

RELACIONES MOLARES OBTENIDOS EN CADA MUESTRA:

MUESTRA No.	MOLES DE NH ₃ EN 1 l. DE SLN.	MOLES DE Ni EN 1 l. DE SLN.	RELACION MOLAR $\frac{\text{NH}_3}{\text{Ni}}$
1	0.7	0.455	1.54
2	0.43	0.265	1.62
3	0.22	0.1185	1.85
4	0.15	0.0915	1.64
5	0.10	0.0638	1.56
6	0.05	0.082	0.61
7	0.025	0.0638	0.3925
8	0.025	0.073	0.3425
9	0.025	0.0638	0.3925
10	0.025	0.055	0.455
11	0.025	0.0638	0.3925
12	0.025	0.0638	0.3925
13	0.025	0.055	0.455
14	0.017	0.055	0.308
15	0.020	0.0638	0.315
16	0.025	0.0638	0.3925
17	0.025	0.0638	0.3925

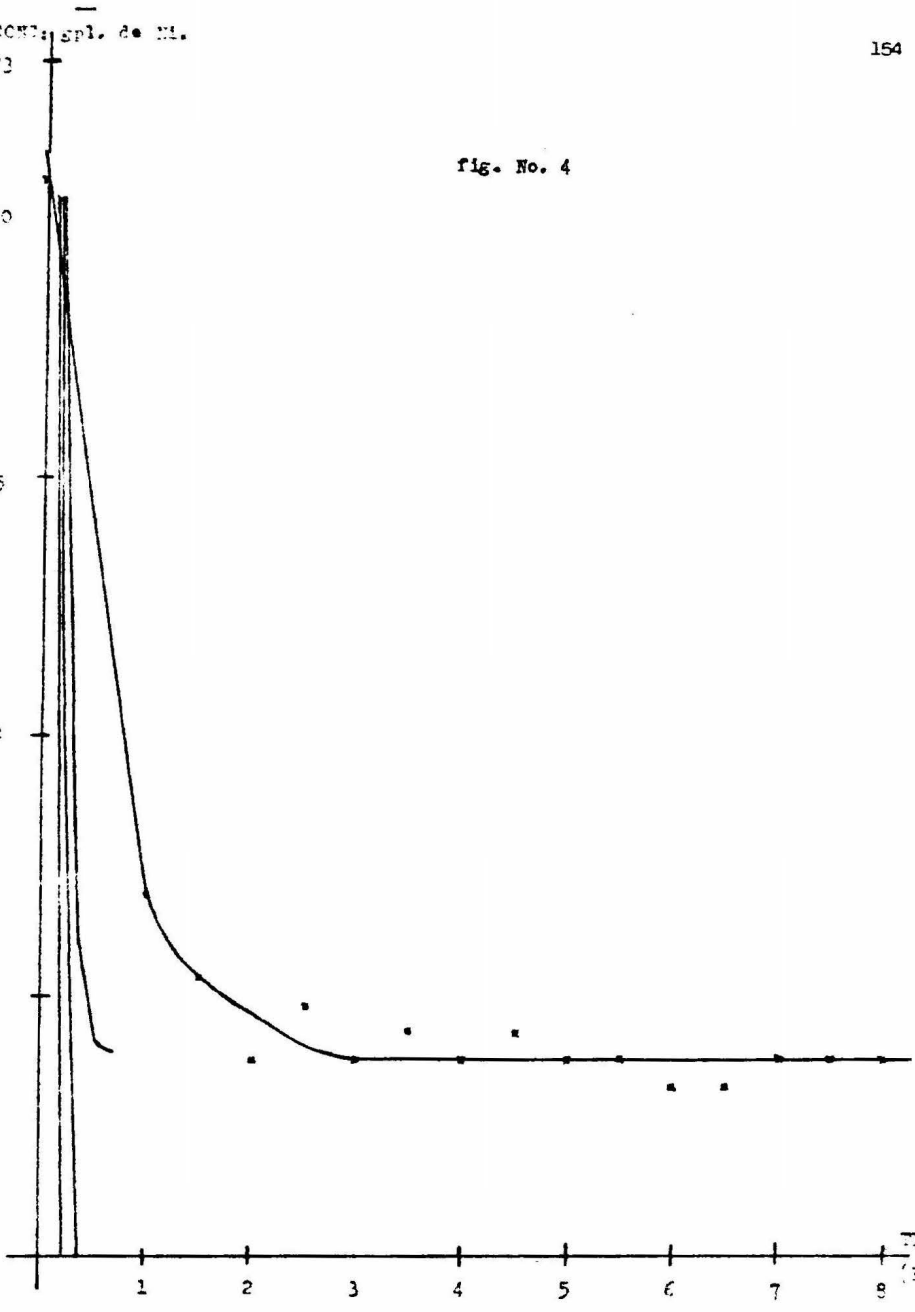
CONC. spl. de NI.
23

fig. No. 4

20
15
10
5

1 2 3 4 5 6 7 8

TEMPO
(min.)



T A B L A 5 A
C O R R I D A No. 5

CARGA:

40 Litros

TEMPERATURA DE OP.:

85°C = 185°F

REACTIVOS:

 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 7.0 \text{ Kg.}$

PRESION DE OP.:

150 lb/pulg.

 $\text{NH}_3 = 899.3 \text{ g.}$

Muestras tomadas c/15 min.

 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 109.13 \text{ g.}$ H_2

RESULTADO DE LOS ANALISIS:

MUESTRA No.	TIEMPO hr.	ml. HCl 1.0M para tit. (1 ml. de sln.)	ml. EDTA 0.1M para tit. Ni (0.5 ml. de sln.)	En 1 l. de sln. g. NH_3	g. Ni.	En 40 l de sln. g. NH_3	g.
1	0.0	0.85	2.1	14.45	22.4868	578	999.472
2	0.15	0.95	2.0	15.15	21.416	646	856.54
3	0.30	0.8	1.9	13.6	20.3452	544	813.808
4	0.45	0.9	1.9	15.3	20.3452	612	813.808
5	1.0	0.8	1.8	13.6	19.2744	544	770.976
6	1.15	0.55	1.0	9.35	10.708	374	428.32
7	1.30	0.55	1.0	9.35	10.708	374	428.32
8	1.45	0.4	0.55	5.8	5.28940	272	235.576
9	2.0	0.3	0.25	5.1	2.577	204	107.08
10	2.15	0.2	0.25	3.4	2.577	136	107.08
11	2.30	0.45	0.45	3.825	2.4093	153	96.372
12	2.45	0.55	0.55	4.675	2.9447	187	117.788
13	3.0	0.5	0.55	4.25	2.9447	180	117.788
14	3.15	0.4	0.35	3.4	1.8739	136	74.956
15	3.30	0.5	0.45	4.25	2.4093	180	96.372
16	3.45	0.75	1.2	6.375	6.4248	255	256.992
17	4.0	0.55	0.65	4.675	3.4801	187	139.204
18	4.15	0.6	1.0	5.1	5.354	204	214.16
19	4.30	0.55	0.65	4.675	3.4801	187	139.204
20	4.45	0.5	0.55	4.25	2.447	180	97.88
21	5.0	0.4	0.45	3.4	2.4093	136	96.372
22	5.15	0.35	0.32	2.975	1.7132	119	68.528
23	5.30	0.3	0.20	2.55	1.0708	102	42.832
24	5.45	0.3	0.20	2.55	1.0708	102	42.832
25	6.0	0.3	0.20	2.55	1.0708	102	42.832

26	6.15	0.32	0.18	2.72	0.96372	108.8	38.5488
27	6.30	0.35	0.65	2.975	3.4801	119	139.204
28	6.45	0.35	0.18	2.975	0.96372	119	38.5488
29	7.0	0.35	0.18	2.975	0.96372	119	38.5488
30	7.15	0.35	0.65	2.975	3.4801	119	139.204

T A B L A 5 B
C O R R I D A No. 5

RELACIONES MOLARES OBTENIDOS EN CADA MUESTRA:

MUESTRA No.	MOLES DE NH_3 EN 1 l. DE SLN.	MOLES DE Ni EN 1 l. DE SLN.	RELACION MOLAR $\frac{\text{NH}_3}{\text{Ni}}$
1	0.85	0.3825	2.225
2	0.95	0.365	2.6
3	0.80	0.346	2.3
4	0.90	0.346	2.6
5	0.80	0.328	2.43
6	0.55	0.182	3.02
7	0.55	0.182	3.02
8	0.40	0.09	4.45
9	0.30	0.0456	6.59
10	0.20	0.0456	4.39
11	0.225	0.041	5.45
12	0.275	0.0505	5.45
13	0.25	0.0505	4.95
14	0.20	0.0318	6.3
15	0.25	0.041	6.1
16	0.3625	0.11	3.3
17	0.275	0.0595	4.62
18	0.30	0.0915	3.27
19	0.275	0.0595	4.62
20	0.25	0.04175	5.98
21	0.20	0.041	4.89
22	0.175	0.0292	5.98
23	0.15	0.0182	8.25
24	0.15	0.0182	8.25
25	0.15	0.0182	8.25
26	0.162	0.165	0.985
27	0.175	0.0595	2.94
28	0.175	0.165	1.06
29	0.175	0.165	1.06
30	0.175	0.0595	2.94

10000 200. de 10.

fig. No. 5

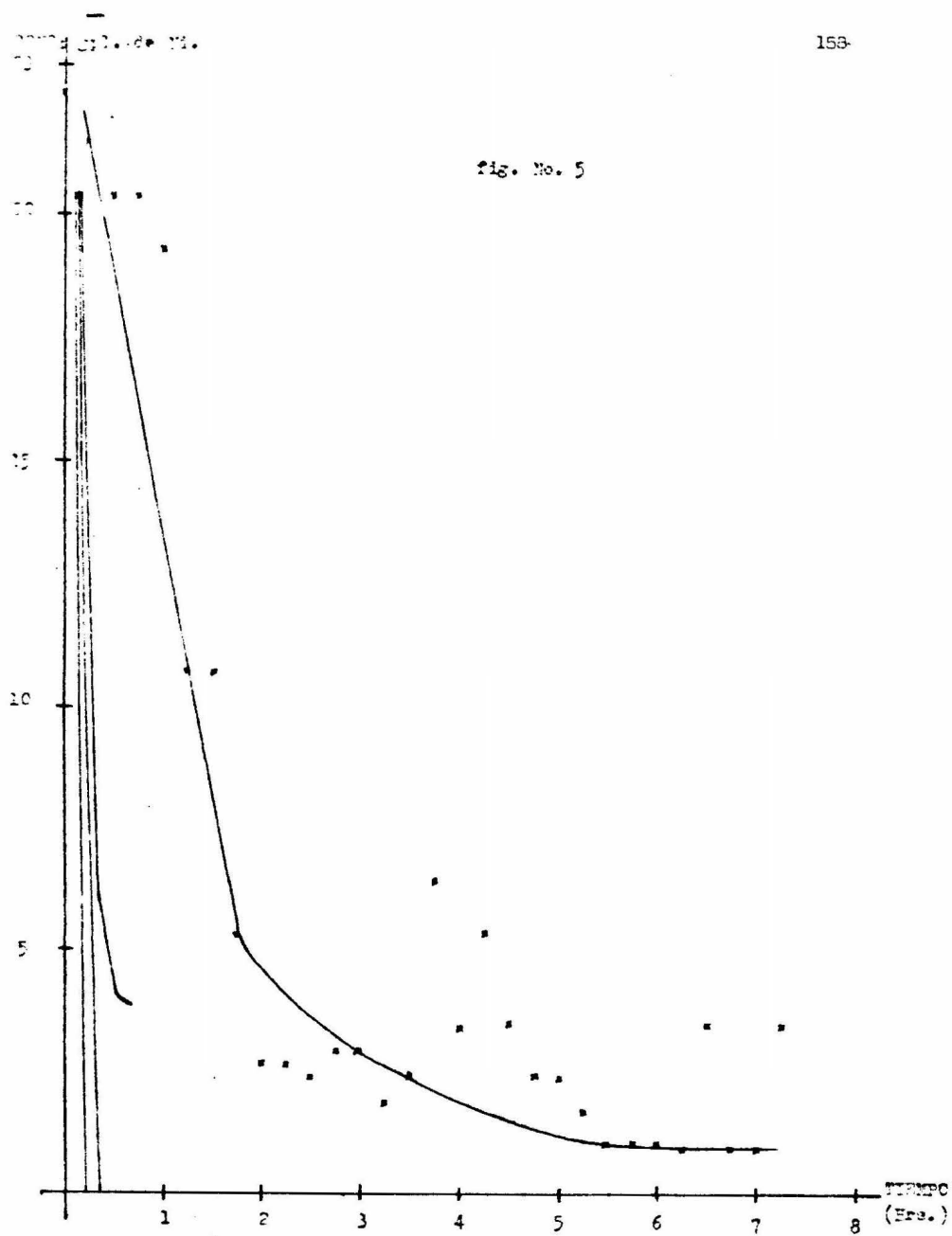


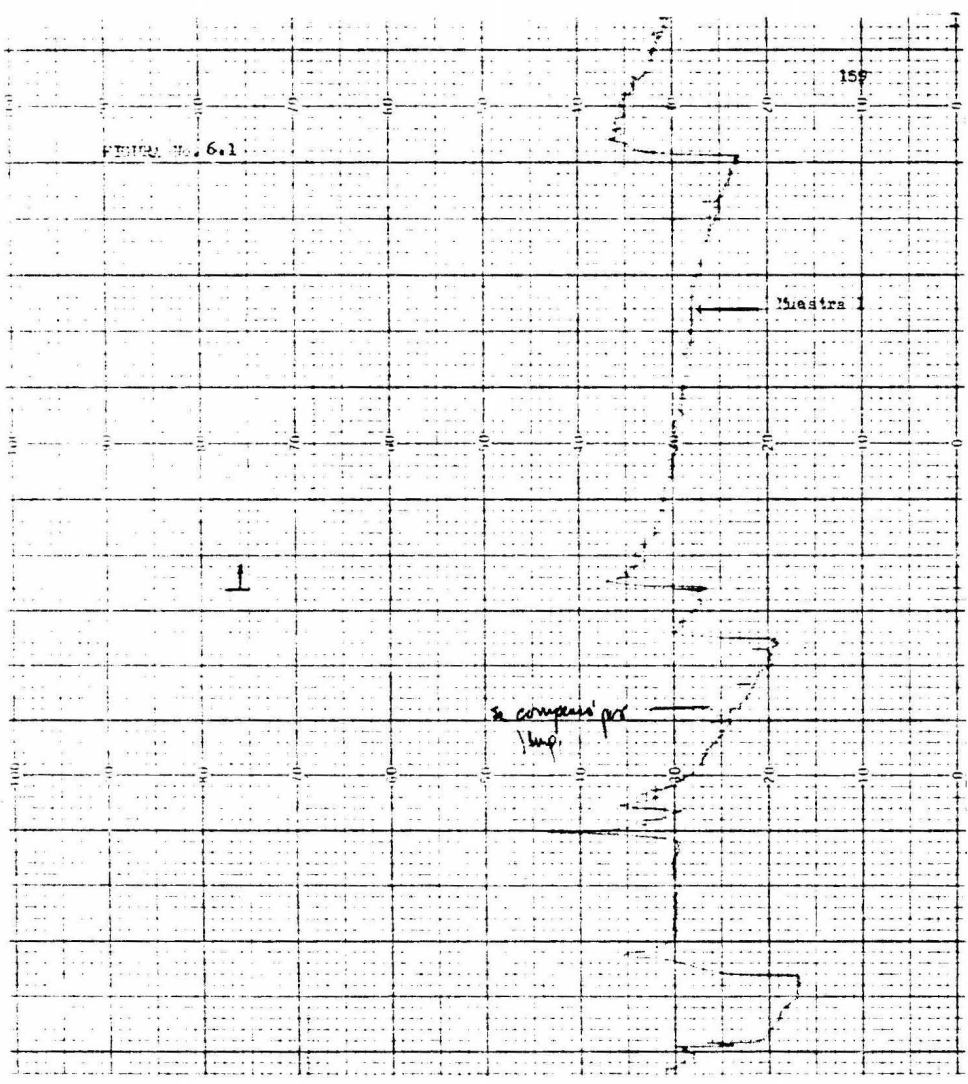
FIGURE No. 6.1

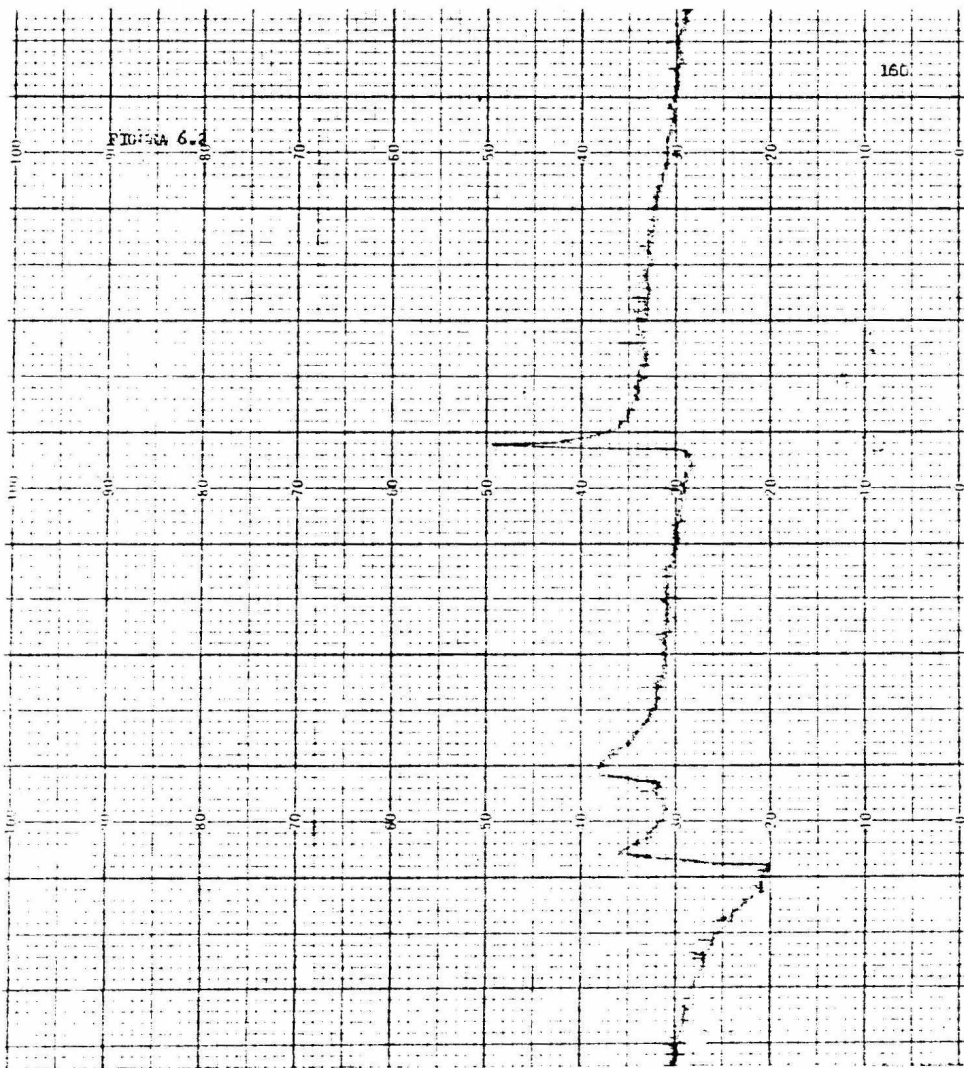
158

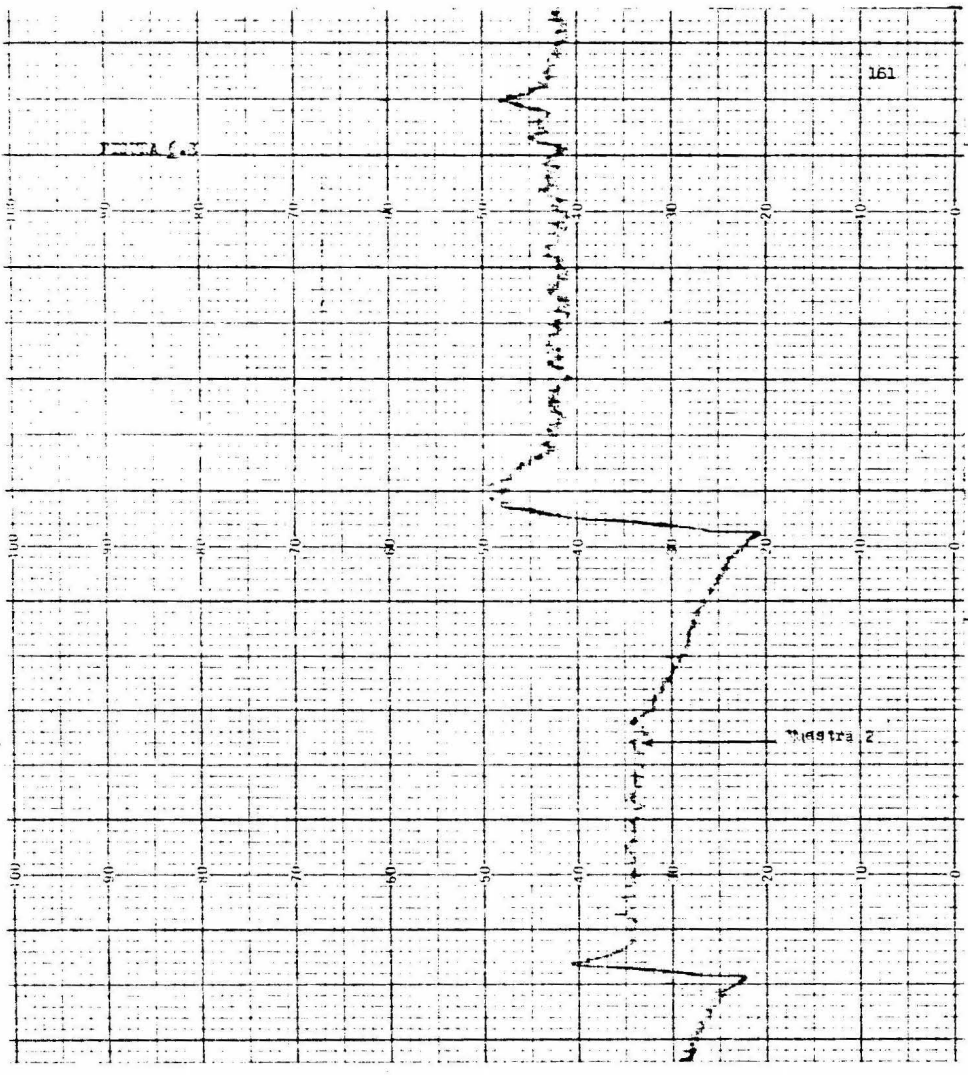
Mastra

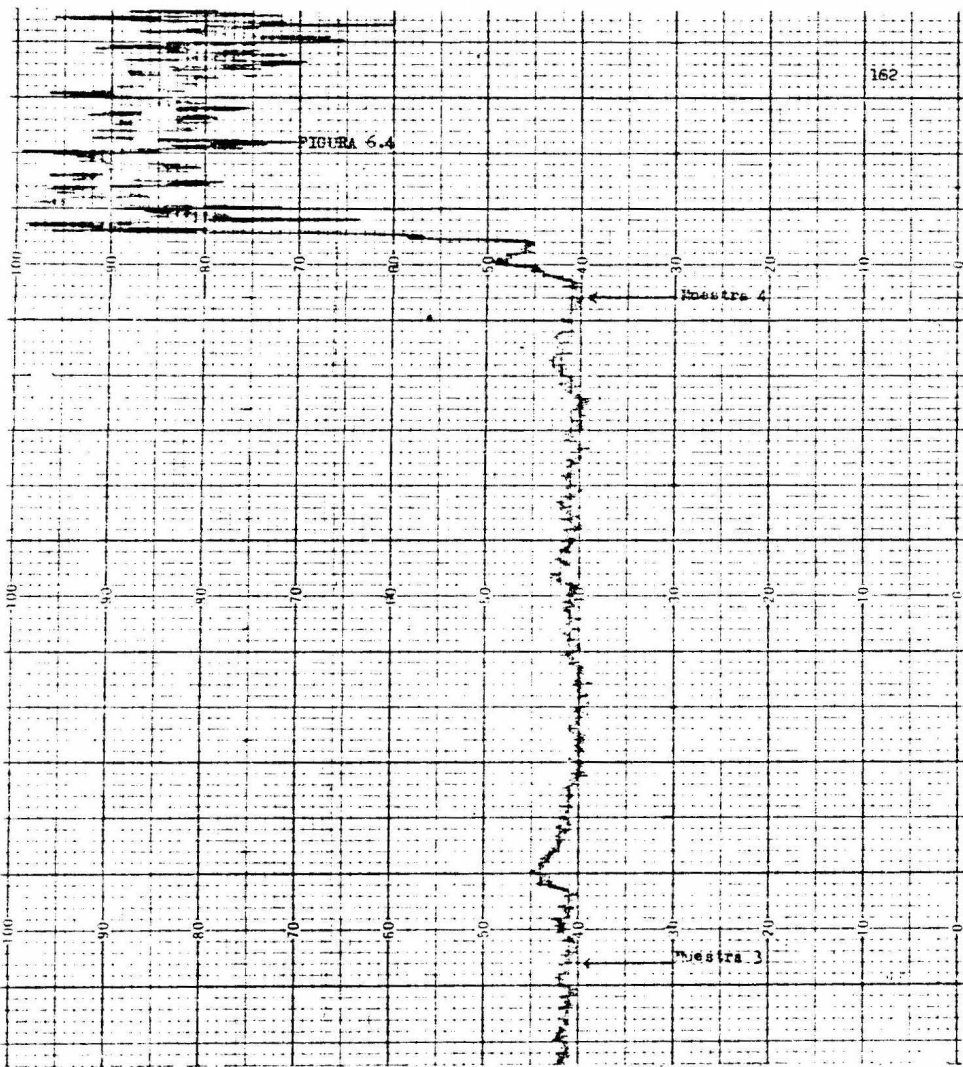
I

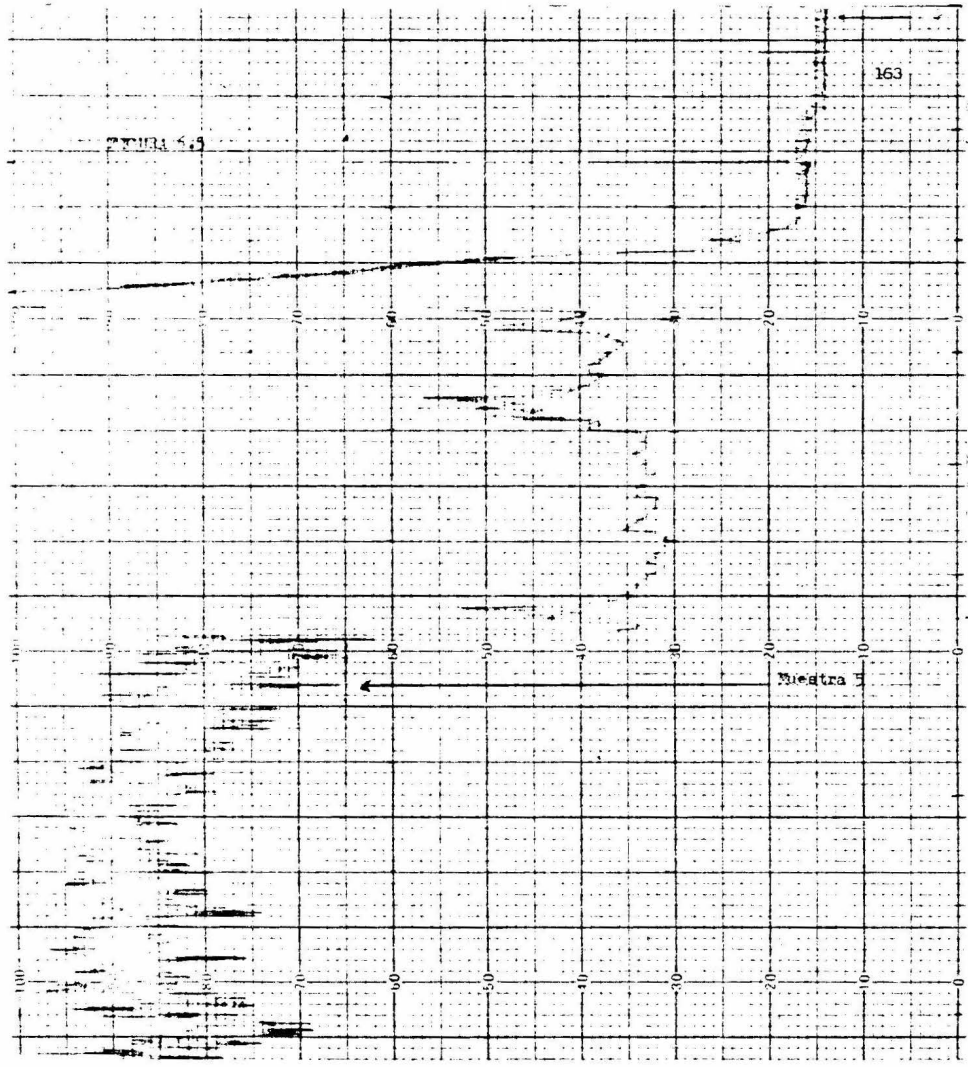
2 compass per
imp.











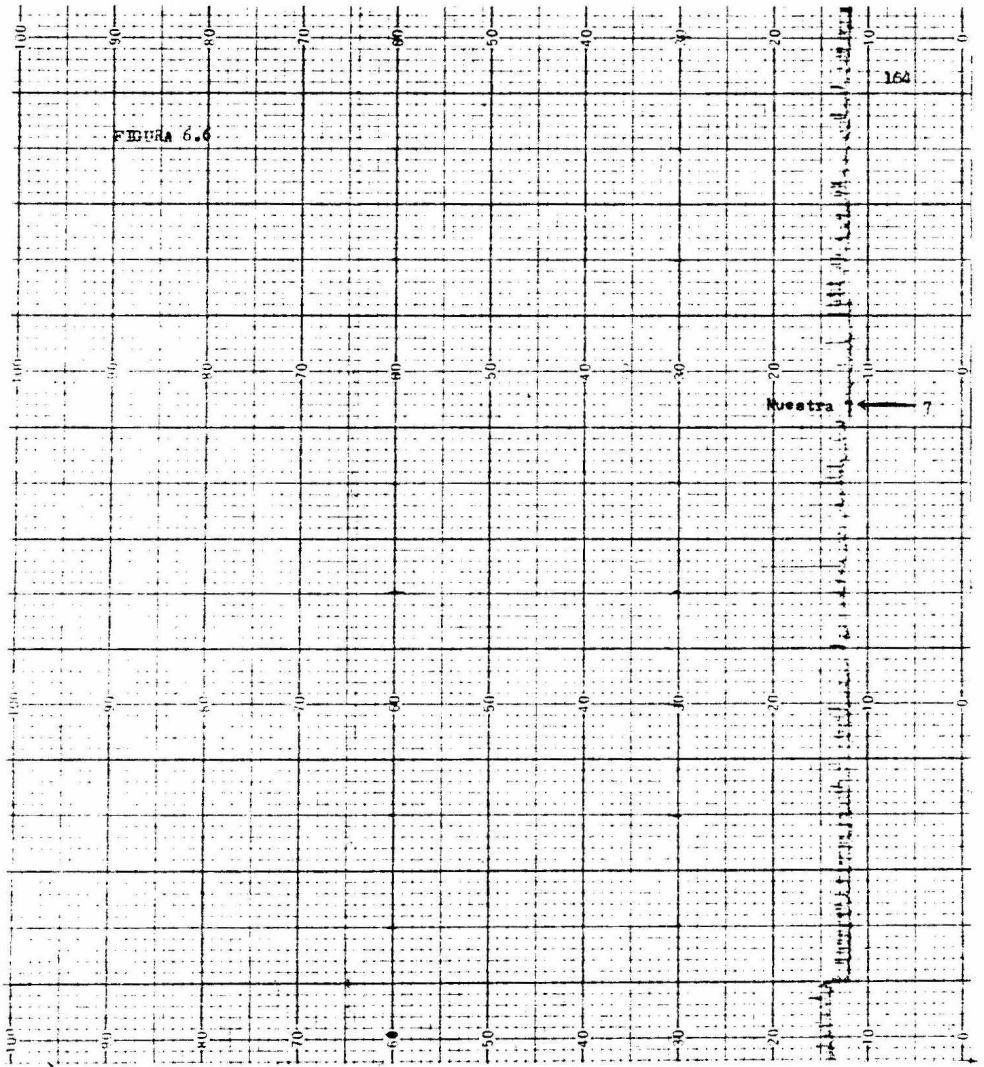
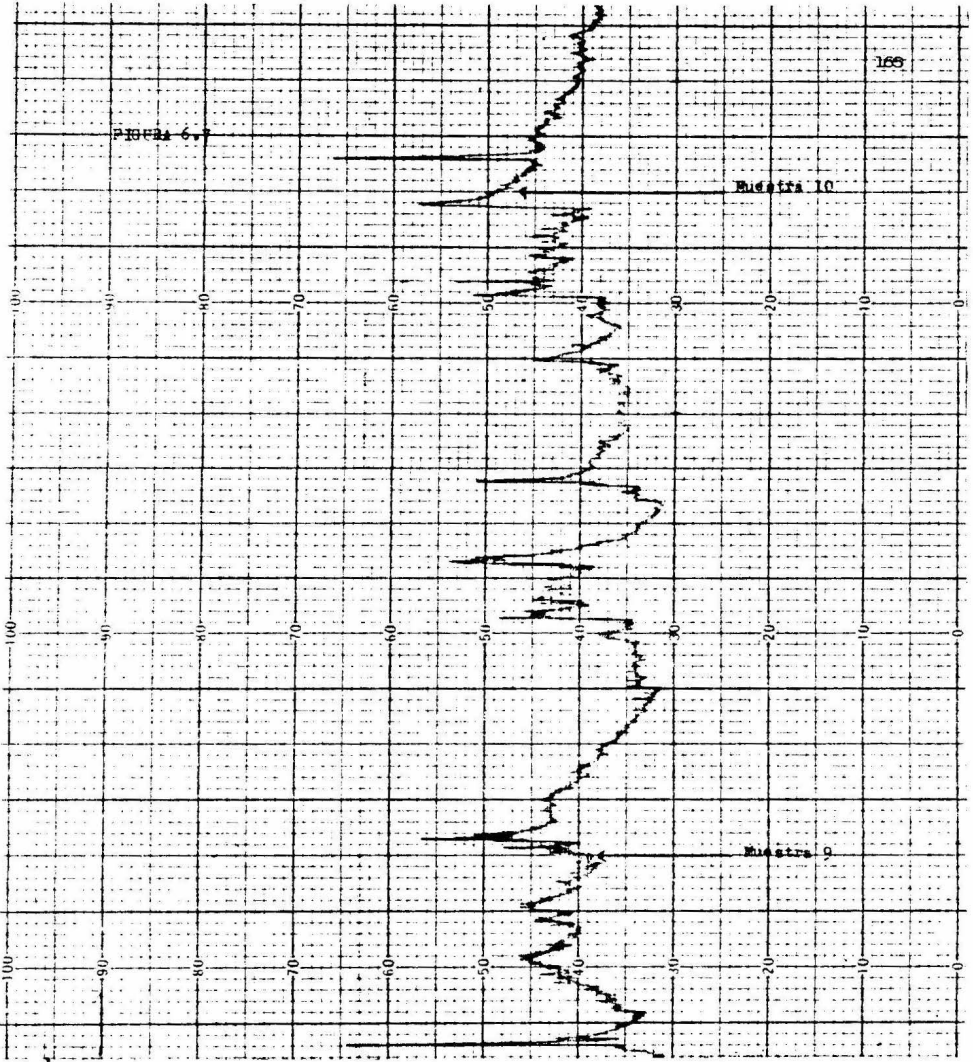
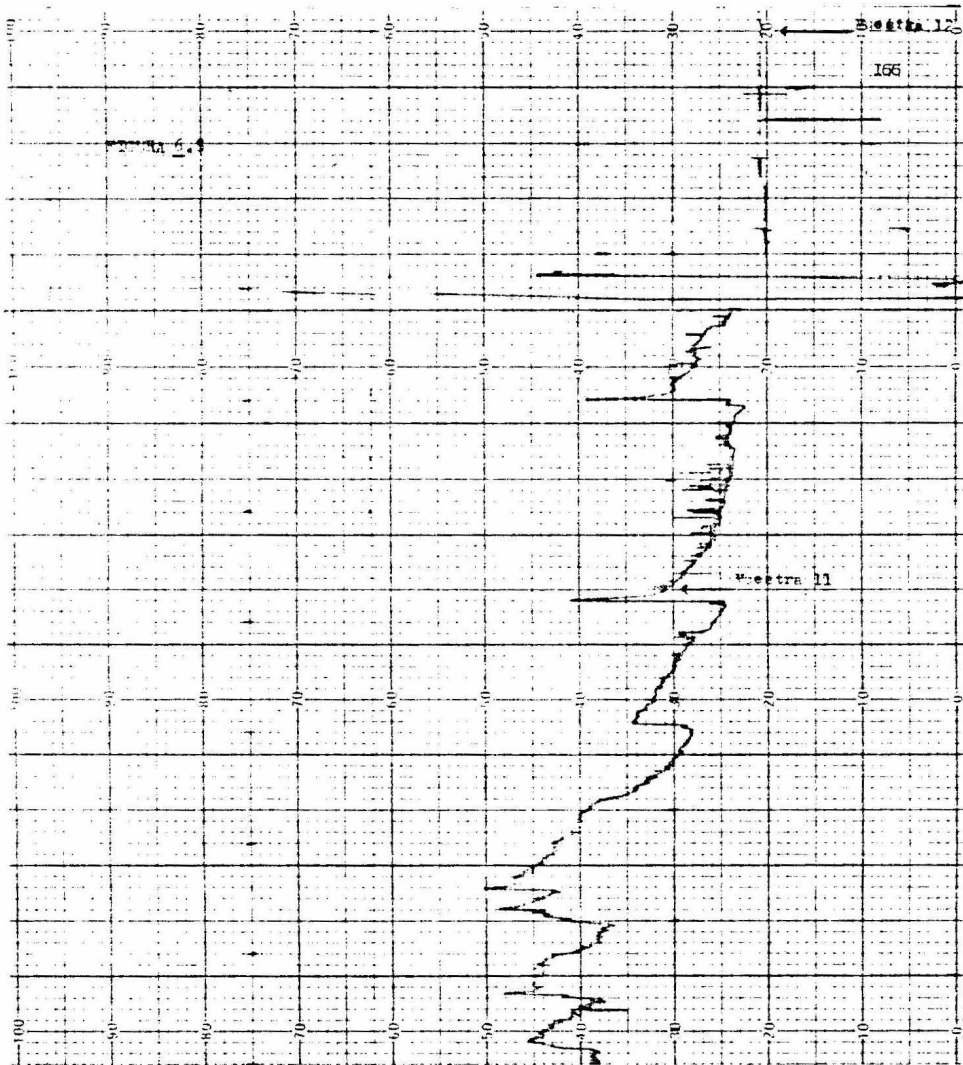
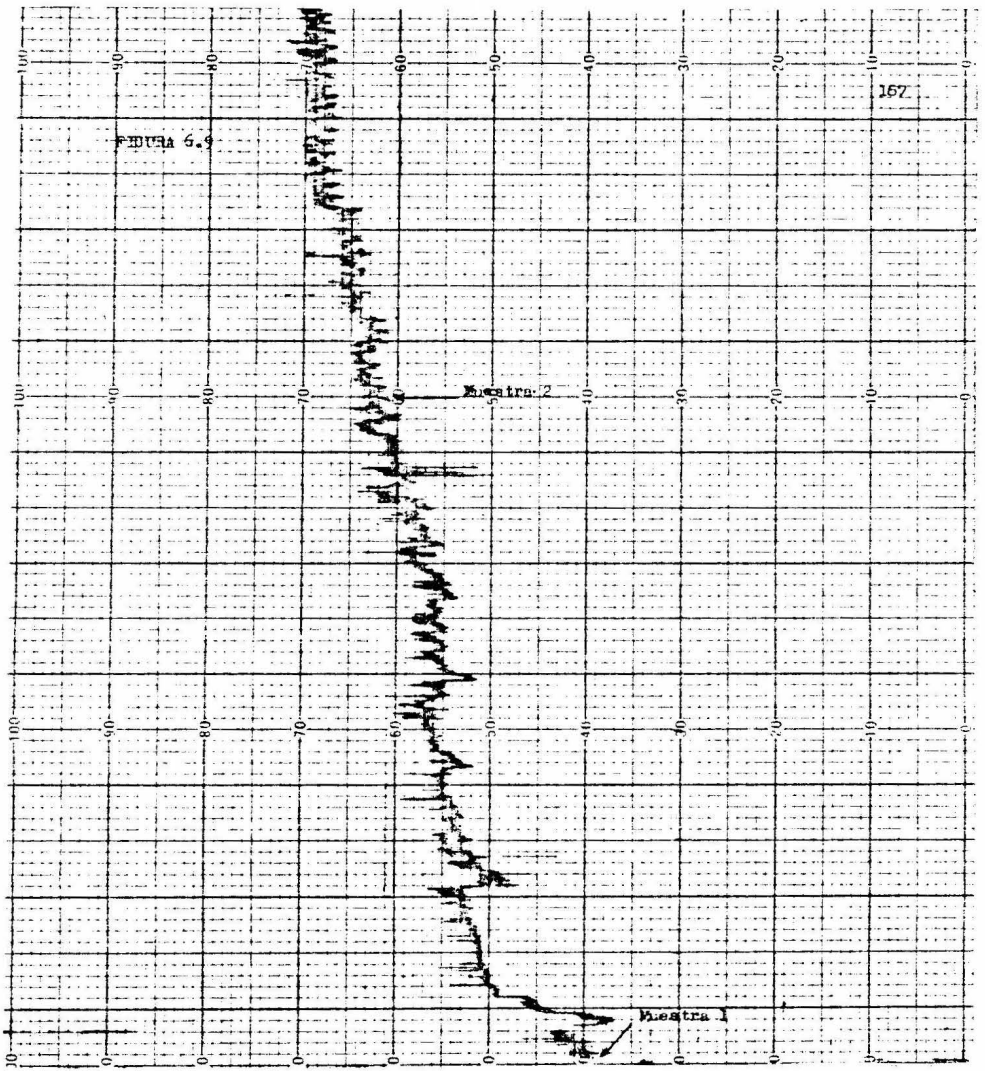


FIGURA 6.







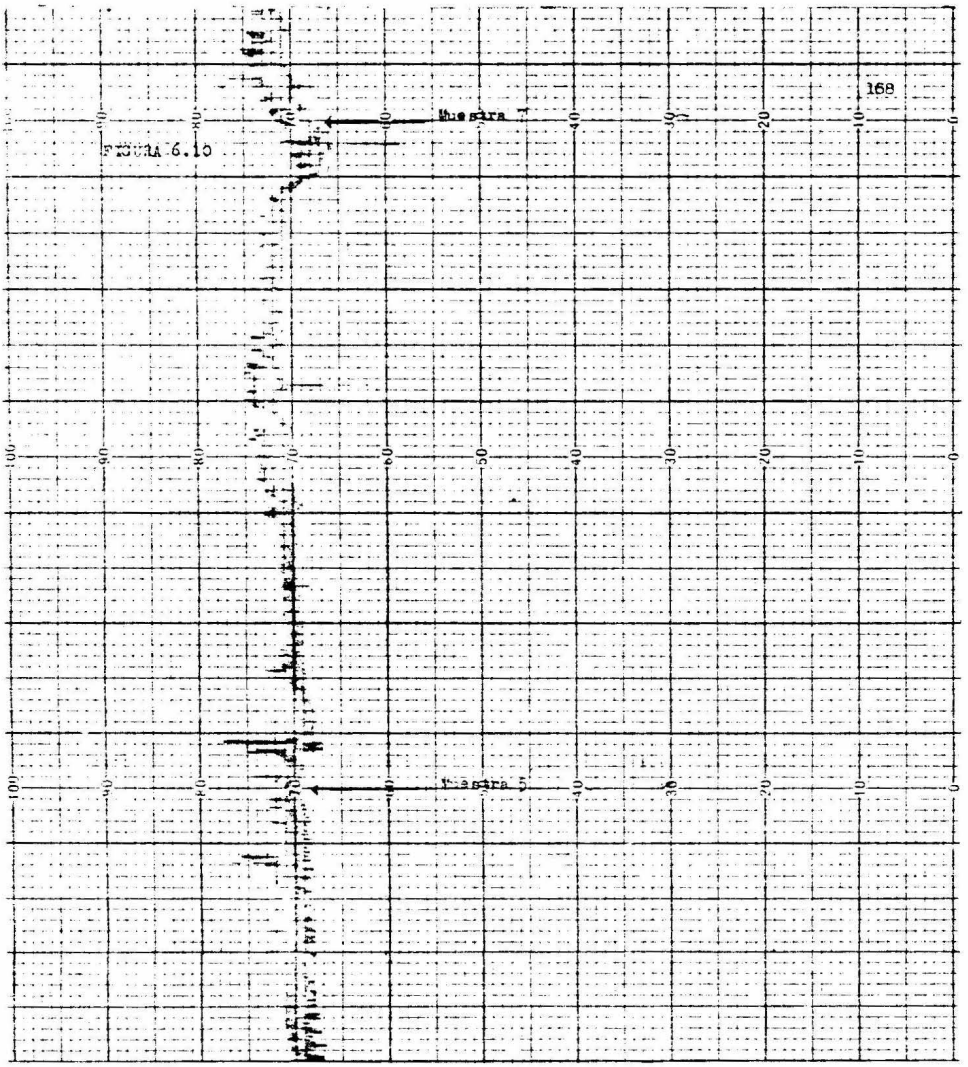


FIGURA 6.10

Figura 5

Figura 6

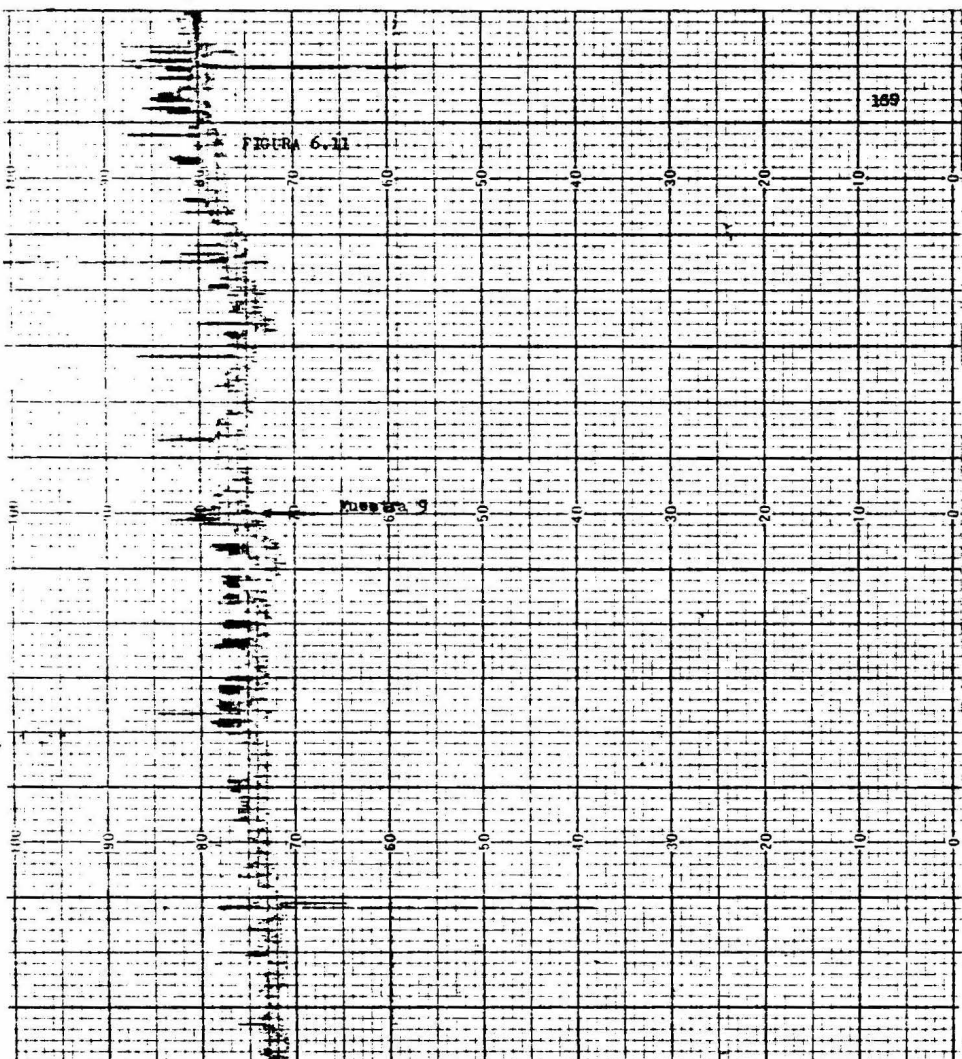


FIGURA 6.11

FIGURA 9

FIGURA 10

STATION 6.12

Meatza 16

Meatza 14

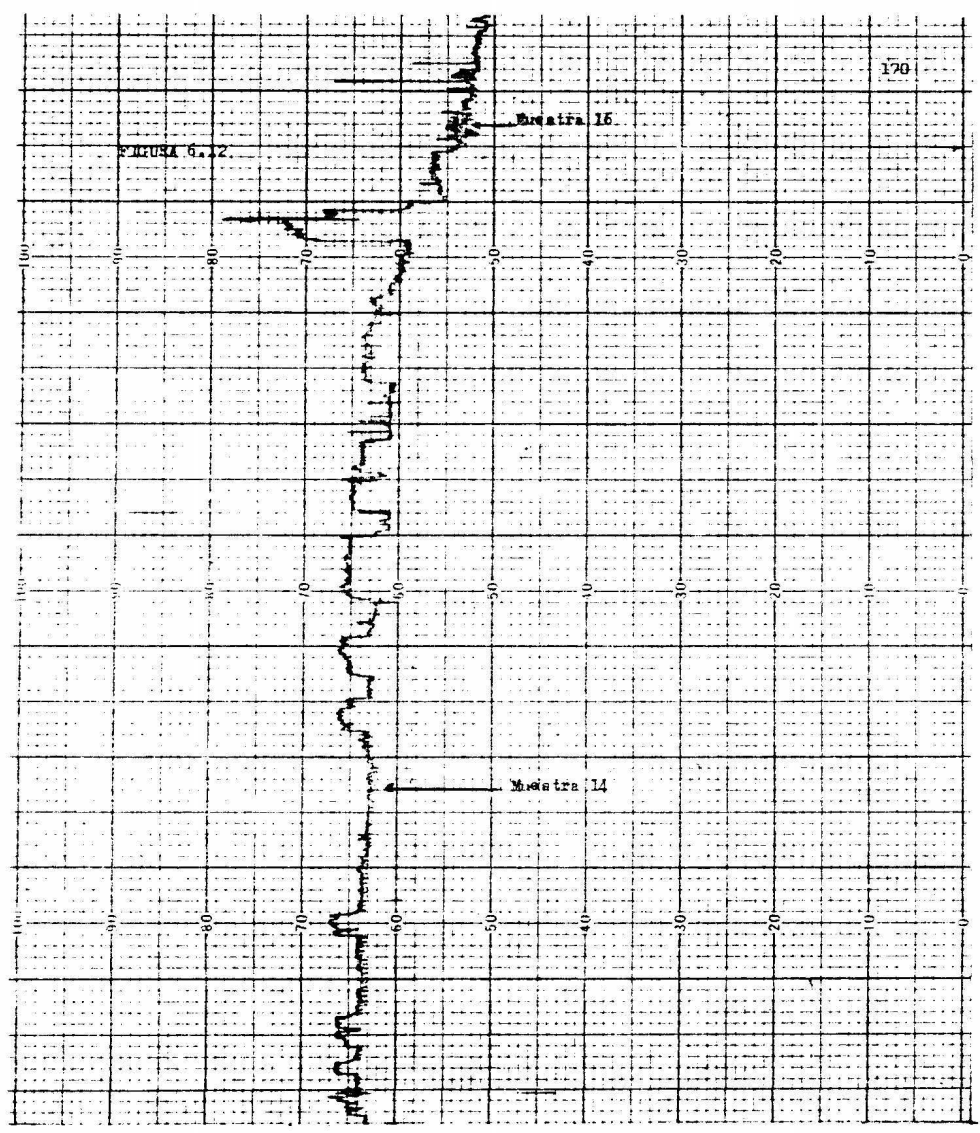
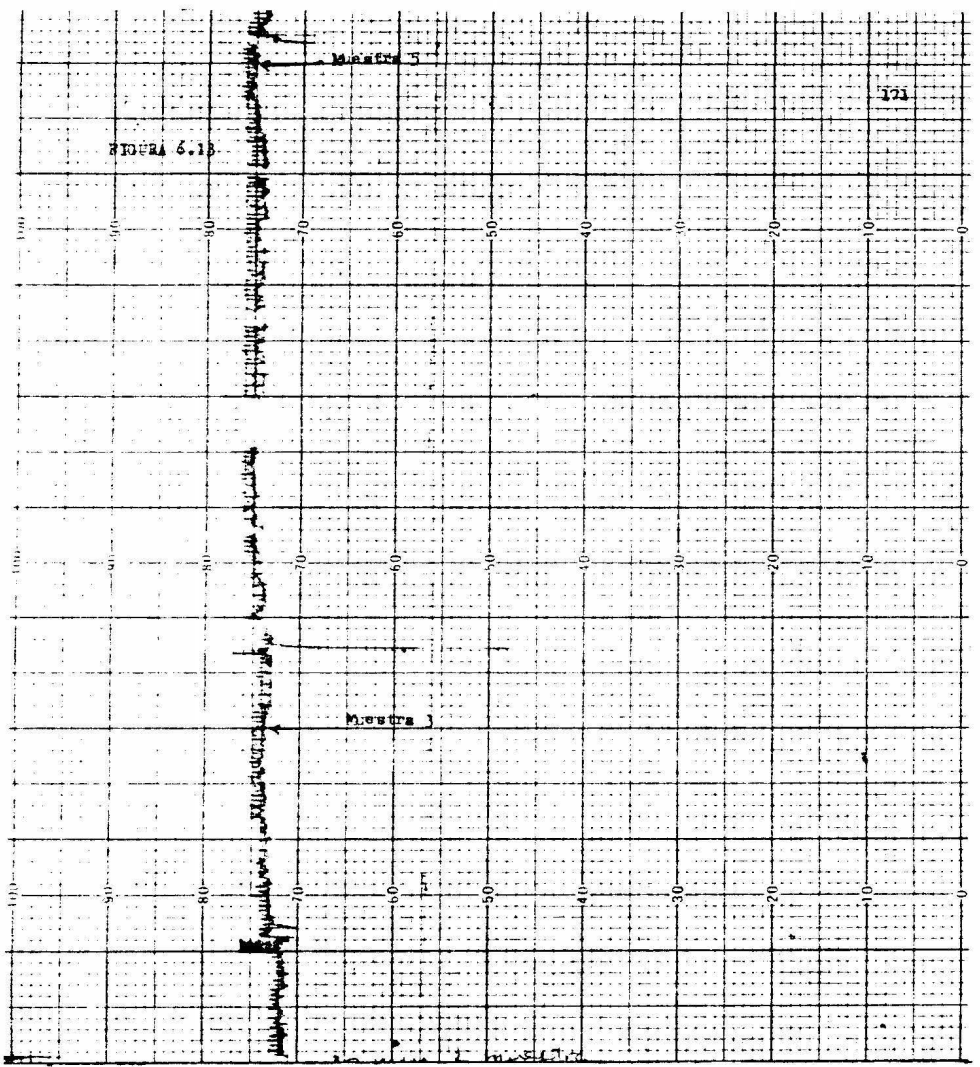


FIGURA 6.13



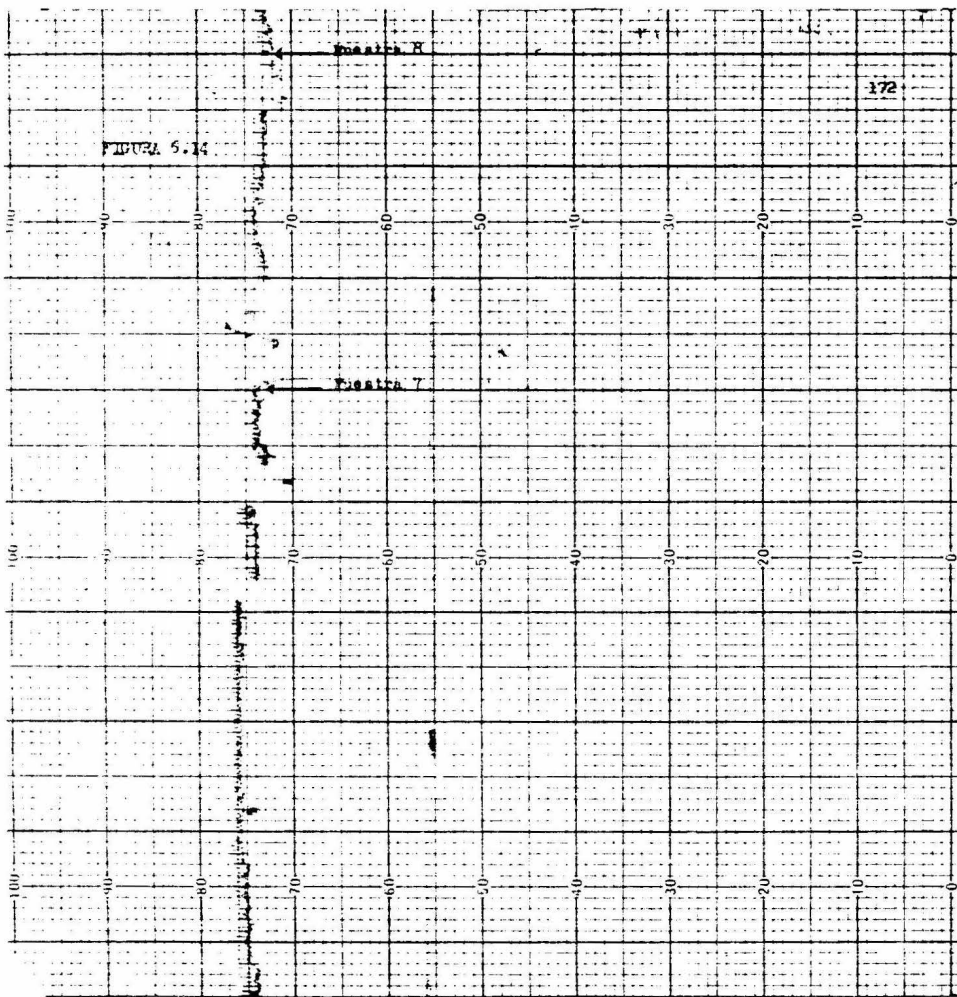


FIGURE 5.14

APENDICE "A"

RESUMEN DE LA TEORIA DE NUCLEACION HOMOGENEA Y HETEROGENEA.

Debe distinguirse entre nucleación homogénea - aplicada a sistemas donde el núcleo se forma como un resultado de fluctuaciones en la densidad del sistema, y - nucleación heterogénea cuando la formación del embrión - se induce por la presencia de una partícula extraña al - sistema.

Nucleación homogénea: Para la formación de núcleos debe salvarse una barrera de potencial como lo indica el hecho que para que ocurra una cristalización es necesario que la solución se encuentre sobre saturada. - El origen de esta barrera de potencial está relacionado con la energía de superficie que presentan los conglomerados constituidos por pocas partículas. La estabilidad de los núcleos depende del tamaño de conglomerado, hay - un cierto tamaño denominado crítico y nucleos con tamaños mayores a ese son estables mientras que conglomerados con tamaño menor son inestables.

A continuación nos referiremos al tratamiento matemático clásico de Becker & Döring ², (quienes modificaron la primera teoría de nucleación propuesta por -- Volmer) en términos de la energía libre de Gibbs que establece que la energía libre en un cambio de fase está - determinada por dos términos que son: la energía libre - debido a la transformación de fase y la energía libre de

bido a la superficie que presenta la nueva fase, como lo indica la siguiente expresión.

$$G = \gamma A + N\Delta G_B \quad (1)$$

Suponiendo que la fase en formación está constituida por núcleos esféricos, se tiene la ecuación siguiente:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + 4\pi r^3/3V \Delta G_B \quad (2)$$

donde: γ es la energía libre interfacial

N es el número de moléculas que forma el embrión.

ΔG_B es la diferencia en energía libre por unidad de volumen en las fases.

Como la energía libre de la fase sólida es menor que la de la fase líquida se esperaría que el cambio de energía libre para pasar las n moléculas de la solución a la fase en formación fuera negativo. En contraposición a esto la formación de la superficie del embrión requiere cierta cantidad de energía; por lo que el cambio de energía será positivo. La importancia relativa de éstos dos términos energéticos depende del tamaño alcanzado por el embrión y por eso la energía libre de activación deberá alcanzar un máximo cuando el embrión alcance el radio crítico, el cambio de energía libre por unidad de volumen será más importante que el cambio en la energía libre superficial y el embrión continuará creciendo hasta convertirse en un verdadero núcleo.

En tanto el conglomerado no alcance el tamaño crítico existe la posibilidad de que se redisuelva, pero alcanzado el tamaño crítico éste continuará creciendo -- hasta transformarse en un cristal.

Derivando la ecuación 2 e igualándola a cero -- puede obtenerse el valor del radio crítico. El valor de la energía libre crítica de activación para el proceso -- de nucleación se tiene sustituyendo el valor obtenido en la ecuación original. Las ecuaciones son las siguientes:

$$\Delta G_B = \frac{16 \pi \gamma^3 v^2}{3 \Delta G_B} \quad r^* = \frac{-2v\gamma}{\Delta G_B} \quad (4)$$

Derivando alternativamente la ecuación número (2) con -- respecto a "N" se tendrá el número de conglomerados que poseen el radio crítico.

$$N^* = \frac{32 \pi \gamma^3}{3 v^4 \Delta G_B^3} \quad (5)$$

Por último, la relación entre la energía libre crítica -- de activación y el radio crítico se obtiene desplejando el término ΔG_B de la ecuación (4) y sustituyéndolo en la ecuación (3).

$$r^* = \left(\frac{3 \Delta G^*}{4 \pi \gamma} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Becker 4, describió el aspecto cinético de la nucleación usando la siguiente ecuación:

$$J = CE \times \rho \left(- \frac{\Delta G_D}{K T} - \frac{\Delta G^*}{K T} \right) \quad (7)$$

donde J es la velocidad de nucleación, ΔG_D es la energía libre de difusión, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

Turnbull & Fisher 3, usando la ecuación de Eyring para la velocidad absoluta de reacción propusieron la siguiente ecuación:

$$J = \frac{n_1 kT}{h} E \exp \left(- \frac{\Delta G_A}{kT} - \frac{\Delta G^*}{kT} \right) \quad (8)$$

donde n_1 es el número de moléculas por unidad de volumen h es la constante de Planck, ΔG_A es el cambio de energía libre de activación necesario para que el pequeño número de moléculas se mueva una fracción de la distancia atómica a través de la interfase para incorporarse a la red cristalina. Si suponemos que la energía libre de activación es constante dentro de un intervalo limitado de temperaturas las ecuaciones (7) y (8) se simplifican a la siguiente expresión:

$$J = A E \exp \left(\frac{\Delta G^*}{kT} \right) \quad (9)$$

donde "A" es denominada constante cinética o término pre exponencial. Podemos transformar la ecuación (9) a la siguiente forma

$$J = A \exp \left(\frac{-16\pi \gamma^3 V^2 N}{3 RT \Delta G_B^2} \right) \quad (10)$$

$$J = A \exp \left(\frac{-16\pi \gamma^3 N}{3 RT \Delta S_B (\Delta T)^2} \right) \quad (11)$$

$$J = A \text{EXP} \left(\frac{-16 \pi \gamma^3 N^3 V^2}{3 (RT)^3 \ln^2 S} \right) \quad (12)$$

La ecuación No. 12 por relacionar la velocidad de nucleación con la sobresaturación máxima es la más importante para este estudio. Si definimos ΔG_V como la energía libre por unidad de volumen de la fase cristalina sobre el embrión en la solución; ésta puede calcularse en términos de los potenciales químicos como sigue:

$$\Delta G_V = -(\mu_1 - \mu_0) \frac{\rho}{M} \quad (13)$$

donde μ_1 es el potencial químico del soluto en la fase cristalina y μ_0 es el potencial químico del soluto en la solución saturada, M es el peso molecular del soluto y ρ es la densidad cristalina.

De la definición de actividad la ecuación (11) se transforma en:

$$\Delta G_B = - \frac{\rho RT}{M} \ln \frac{a_1}{a_0} \quad (14)$$

La diferencia entre ΔG_V y ΔG_B es que la primera está definida por unidad de volumen de la fase cristalina en el embrión en tanto que la segunda está dada por molécula individual de modo que podemos escribir la ecuación (14) en términos de ΔG_B

$$\Delta G_B = - \frac{V \rho RT}{M} \ln \frac{a_1}{a_0}$$

Sustituyendo en la ecuación (8) se obtiene:

$$J = A \text{Exp} \frac{-16\pi \gamma^3 V^2 N M^2}{3 RT V^2 \rho^2 R^2 T^2 \ln^2 a_1/a_0} \quad (16)$$

$$J = A \text{Exp} \frac{-16\pi \gamma^3 N^3 M^2 V^2}{3 RT \left(\frac{V}{M} RT \ln^2 a_1/a_0\right)^2} \quad (17)$$

$$J = A \text{Exp} \frac{-16\pi \gamma^3 N^3 V^2}{3 R^3 T^3 \ln^2 a_1/a_0} \quad (18)$$

Si denominamos por B al término $\frac{16\pi \gamma^3 N^3}{3 (RT)^3}$ tenemos:

$$J = A \text{Exp} \left(\frac{-B}{\ln^2 a_1/a_0} \right)$$

reemplazando las actividades por concentraciones obtenemos la ecuación (19) que es una forma muy simplificada de la ecuación de Becker² que está expresada en términos de propiedades macroscópicas medibles fácilmente por -- una gran variedad de técnicas experimentales para medir la sobresaturación de una solución:

$$J = A \text{Exp} \frac{-B}{\ln^2 a_1/a_0} = A \text{Exp} \frac{-B}{\ln^2 C_s/C_0} \quad (19)$$

Nucleación heterogénea: Como la nucleación heterogénea se lleva a cabo a valores más bajos de sobresaturación que la nucleación homogénea, el cambio total de energía libre para la formación de un núcleo bajo condiciones heterogéneas será menor es decir, si ΔG es la -- energía libre para la nucleación homogénea tenemos que:

$$\Delta G^{*1} = \emptyset \Delta G^*$$

La nucleación heterogénea incluye los mismos -

parametros que la nucleación homogénea y dos adicionales $\cos \theta$ y R' que son el ángulo de contacto entre la fase - que se está formando y la partícula extraña, y el radio de la partícula extraña respectivamente.

Es muy difícil una evaluación cuantitativa de los parametros y el tratamiento matemático de este tipo de nucleación es muy complicado.

Turnbull & Vannegut 4, obtuvieron una interpretación cuantitativa para la nucleación heterogénea sin - embargo, existen pocos resultados experimentales que - - prueben la teoría.

REFERENCIAS

- 1.- VOLMER M. Z. Electrochem, 35, 555, (1929)
- 2.- BECKER & DORING. Ann Physik, 24, 719, (1935)
- 3.- TURNBULL D. & FISHER J.C.J. Chem. Phys, 17, 71, -- (1949).
- 4.- TURNBULL D. & VONNEGUT B. Ind/Eng. Chem, 44, 1292, (1952).
- 5.- FERNANDO J. MALDONADO MENDOZA, Estudio de la cinética de nucleación de cloruro de plomo en solución -- acuosa en presencia de agentes tensoactivos, México 1971.