

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

DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD  
DEL ION SODIO EN LAS MEZCLAS  
AGUA-SOSA

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el

GRADO DE MAESTRIA

En Ciencias Químicas

(QUIMICA ANALITICA)

presenta el

QUIMICO

ALBERTO GONZALEZ PEDROSO GUDIÑO

MEXICO - 1982





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.

Presidente: Dr. FOUAD CHOUAIB.  
1er. Vocal: Dr. ALAIN QUERE.  
Secretario: Dra. MA. ANTONIA DOSAL.  
Suplente: M EN C HUMBERTO GOMEZ.  
Suplente: M EN C SANTIAGO CAPELLA.

Sitio donde se desarrollo el tema:  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA  
DE LA DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO.  
DE LA FACULTAD DE QUIMICA, U.N.A.M.

Nombre del sustentante:  
Químico  
ALBERTO GOMEZ PEDROSO GUDIÑO

Nombre del Asesor:  
Dr. FOUAD CHOUAIB

DEDICO ESTA TESIS A MIS  
PADRES COMO AGRADECIMIENTO  
A SUS ESFUERZOS PARA LA  
REALIZACION DE MIS ESTUDIOS.

---

DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD DEL ION SODIO

EN LAS MEZCLAS AGUA - SOSA.

Indice:

Introducción:

Capítulo I (Parte Teórica):

A.- Escala de basicidad:

- 1) Definiciones de la acidobasicidad y de la oxoacidobasicidad en hidróxido de sodio fundido.
- 2) Oxoacidobasicidad en las mezclas agua-sosa.
- 3) Determinación de la actividad de la especie  $\text{Na}_2\text{O}$ .

B.- Determinación de la actividad del ion sodio:

- 1) Interés en determinar la actividad del ion  $\text{Na}^+$
- 2) Determinación de la actividad del ion  $\text{Na}^+$  por Potenciometría.
- 3) Justificación de la elección de los dos sistemas redox utilizados en el método.

Capítulo II (Parte experimental):

A.- Método polarográfico:

- 1) Justificación del método polarográfico.
- 2) Estudio polarográfico del sistema  $\text{MnT}_2^{3+}/\text{MnT}_2^{2+}$
- 3) Determinación de la relación  $k(\text{MnT}_2^{2+})/k(\text{MnT}_2^{3+})$
- 4) Determinación de las constantes de difusión de los iones  $\text{MnT}_2^{2+}$  y  $\text{MnT}_2^{3+}$ .

B.- Realización del trabajo práctico.

- 1) Material utilizado y preparación de disoluciones.
- 2) Técnica experimental.

### Capítulo III

#### A.- Resultado y conclusiones:

- 1) Actividad del ion  $\text{Na}^+$ .
- 2) Actividad de los iones  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$ .
- 3) Constantes de difusión.

#### Bibliografía:

## INTRODUCCION:

El hidroxido de sodio en solución acuosa concentrada es un solvente muy reactivo en cuyo seno se disuelven varios óxidos metálicos (insolubles en agua y en medio ácido) debido a que al disolverse en este solvente, forman iones cargados negativamente. Además, como la solvatación de los iones en este medio es diferente a la del agua, muchas especies que no existen en solución acuosa diluída o concentrada en ácido, pueden existir en él debido a que los valores de las constantes de los equilibrios ácido-base, óxido-reducción, complejos y solubilidad cambian de valor. Por todo esto, se puede vislumbrar la importancia que tiene el conocer el comportamiento de las diferentes especies disueltas en este medio y las aplicaciones prácticas que pueden inferirse de ello.

Desde el punto de vista de la acidobasicidad, existe una variación continua entre las soluciones de hidróxido en agua y los hidróxidos fundidos. Por tanto, es posible definir una sola escala de acidez protónica.<sup>1</sup>

El par  $H_2O/OH^-$  es el "tampón" que limita la acidez para las soluciones acuosas y corresponde al extremo básico de la escala de acidez protónica. Por otro lado, en los hidróxidos fundidos el par  $OH^-/O^{2-}$  es el "tampón" que corresponde al extremo ácido de la escala de actividad protónica en estos medios.

Ambos extremos de la escala han sido estudiados por diferentes autores. Sin embargo, a la fecha el intervalo



correspondiente a las mezclas agua-sosa (desde uno molal --- hasta la saturación de hidróxido en agua) ha sido poco estudiado.

Una contribución para el estudio de este último, intervalo de la escala es determinar la variación de las actividades de los iones  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{H}^+$  en las mezclas agua-sosa; esto nos permitirá conocer el comportamiento de todas las especies cuya actividad sea afectada por las actividades de los iones arriba mencionados.

Para determinar la variación de las actividades de los iones  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{H}^+$ , es necesario conocer las actividades de las especies  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{Na}^+$  en disolución.

En la literatura hemos encontrado las ecuaciones que nos permiten determinar las actividades de las moléculas  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  en función de la presión de vapor de agua en -- las mezclas. En este trabajo se determinará experimentalmente la actividad del ion sodio, para lo cual se medirá potenciales de celda cuidadosamente elegidas. La actividad de las partículas que influyen sobre la fuerza electromotriz serán controladas por polarografía.

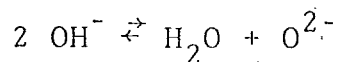
Este trabajo se limitará a determinar la actividad del ion sodio a la temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , y el estudio a mayores temperaturas se dejará para trabajos posteriores.

CAPITULO I

A.- Escala de basicidad:<sup>1</sup>

- 1) Definiciones de la acidobasicidad y de la oxoacidobasicidad en hidróxido de sodio fundido.

El hidróxido sódico (NaOH) fundido se encuentra ionizado en iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{OH}^-$ ; éstos últimos participan en el equilibrio de autodisociación siguiente:



el cual puede ser representado en forma molecular como:



cuya constante de equilibrio es:

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

en donde "K(NaOH)" es la constante de autodisociación de la especie NaOH; "P(H<sub>2</sub>O)", la presión parcial de vapor del agua en equilibrio con el líquido y, "a", la actividad con el cuerpo puro como estado estandar.

Por analogía con el equilibrio de autodisociación del agua, la especie H<sub>2</sub>O en el equilibrio I-1 puede ser considerada como el protón solvatado por los iones OH<sup>-</sup>; por tanto, dicha especie es el ácido más fuerte que existe en este medio y, en consecuencia, es posible caracterizar la acidez del hidróxido fundido por medio de una escala de pH = -log a(H<sub>2</sub>O)\*, análoga a la escala de

\* (Ver hoja siguiente)

pH de las disoluciones acuosas. Al mismo tiempo, la base más fuerte que existe en este medio es la especie  $O^{2-}$  ( $Na_2O$ ).

Por otra parte, y al igual que en las soluciones diluídas en medio acuoso, se ha verificado<sup>1</sup> que el agua como soluto, sigue la Ley de Henry lo cual significa que la presión parcial de vapor del agua es proporcional a la concentración de agua en la solución, es decir:

$$P(H_2O) = k(H_2O) [H_2O]$$

en donde  $k(H_2O)$  es el coeficiente de proporcionalidad o de Henry.

Además se ha mostrado que al elevar la temperatura, se sigue verificando esta ley, aún para mezclas agua-sosa de composiciones mas ricas en agua. En esta forma, a 367°C las soluciones de agua en la sosa fundida tienen ya un comportamiento casi ideal (hasta una presión máxima de una atmósfera). De lo anterior se deduce que es posible considerar una escala de actividad -- protónica definida por el cologaritmo de la presión de vapor del agua ( $-\log P(H_2O)$ )\*, siempre y cuando la Ley de Henry se cumpla.

\*Las escalas consideradas sólo difieren entre sí por el estado estandar que se define como  $[H_2O]=1$  mol/Kg para la escala  $pH = -\log a(H_2O)$ , y como la solución en equilibrio con  $H_2O$  puro (a la presión de una atmósfera), para la escala  $-\log P(H_2O)$ .

Es posible también definir una escala de basicidad utilizando el concepto de oxoacidobasicidad definido por Lux<sup>2</sup> y Flood<sup>3</sup>. Estos autores consideran que una oxobase es un donador de la especie  $O^{2-}$  y un oxoácido es un aceptor de la misma especie; por tanto, para medir la oxobasicidad se define una escala de  $pa(O^{2-})$  cuyo estado estandar es  $[O^{2-}] = 1 \text{ mol/Kg}$ . Se puede tomar también como estado estandar la especie  $Na_2O$  puro y expresar la oxobasicidad por la magnitud  $pa(Na_2O) = -\log a(Na_2O)$ ;  $a(Na_2O)$  representa la actividad de  $Na_2O$  disuelto con respecto a  $Na_2O$  puro.

## 2) Oxoacidobasicidad en las mezclas agua-sosa:

Si los razonamientos anteriores se aplican para definir una escala de basicidad en las soluciones acuosas fuertemente alcalinas, se deduce que solamente puede ser utilizado el concepto de oxoacidobasicidad definido por Lux y Flood, ya que en estos medios, nos encontramos muy lejos de la idealidad de las soluciones. Por esta razón, se dificulta la determinación de la acidez del medio si únicamente se conoce la concentración en agua a la presión parcial de vapor de agua (la desviación a la idealidad implica el conocimiento de los coeficientes de actividad del soluto y ello implica tediosas determinaciones experimentales). En estas condiciones, estas magnitudes no son proporcionales a la actividad del protón como se admitió que lo eran en el caso en el cual el hidróxido de sodio era el constituyente predominante (disolvente y el agua, el componente disuelto. Por tanto, sería necesario regresar a la

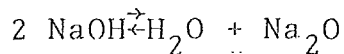
definición de pH de las soluciones acuosas, cuya medida en esas condiciones seguramente presentaría dificultades considerables. Por lo contrario, la noción de oxoacidez sigue siendo válida y permite caracterizar las mezclas agua-sosa cuando la escala de basicidad se establece utilizando la magnitud  $p_a(\text{Na}_2\text{O})$  con respecto a su estado estandar ( $p_a(\text{Na}_2\text{O})$  cuando la mezcla agua-sosa está saturada).

Las ventajas de considerar la magnitud  $p_a(\text{Na}_2\text{O})$  para fijar una escala de basicidad son:<sup>1</sup>

- Esta magnitud se determina a partir de los valores de presión de vapor de agua encontrados en la literatura; dichos valores han sido obtenidos experimentalmente con gran precisión; por tanto, los valores de  $p_a(\text{Na}_2\text{O})$  serán también muy precisos.
- A 25°C, se estableció que se dispone de una escala de basicidad de 15 unidades de  $p_a(\text{Na}_2\text{O})$  (a partir de las mezclas agua-sosa cuya composición varía desde 1 molar hasta la saturación de sosa).
- En la mezcla agua-sosa, la magnitud  $p_a(\text{Na}_2\text{O})$  se relaciona linealmente con la composición del hidróxido (fracción molar o molaridad) en el intervalo de concentración de 2 a 19 molar (Figura 4 y 5).

### 3) Determinación de la actividad de la especie $\text{Na}_2\text{O}$ :

En las mezclas agua-sosa se tiene el siguiente equilibrio:



Aplicando la ley de acción de masas se tiene:

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

la expresión logarítmica de esta ecuación es:

$$pK(\text{NaOH}) = p_a(\text{Na}_2\text{O}) - \log P(\text{H}_2\text{O}) - 2 p_a(\text{NaOH})$$

Esta ecuación muestra que para calcular  $p_a(\text{Na}_2\text{O})$ , a una composición y temperatura dadas, se requiere conocer el valor de la constante de equilibrio ( $K(\text{NaOH})$ ), la presión parcial de vapor del agua en equilibrio con el líquido ( $P(\text{H}_2\text{O})$ ) y la actividad de la especie NaOH con respecto a la del hidróxido puro considerado como estado estandar ( $a(\text{NaOH})$ ).

El valor de  $pK(\text{NaOH}) = -\log K(\text{NaOH})$  se puede calcular utilizando la ecuación termodinámica siguiente:

$$-RT \ln K(\text{NaOH}) = \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{vapor}) - 2 \mu^\circ(\text{NaOH}) + \mu^\circ(\text{Na}_2\text{O})$$

en donde "R" es la constante de los gases ideales -- (8.314 J. K<sup>-1</sup> (mol-g)<sup>-1</sup>); "T", la temperatura en K y, " $\mu^\circ$ ", el potencial químico de los cuerpos en el estado estandar, el cual se identifica con la energía libre molar (G°). Por otra parte, como se tiene una presión de vapor de agua sobre la mezcla agua-sosa, G°(H<sub>2</sub>O) representa la energía libre del agua transformada en

vapor; por tanto la ecuación anterior se puede escribir:

$$-\ln K(\text{NaOH}) = \frac{G^\circ(\text{Na}_2\text{O}) + G^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 2G^\circ(\text{NaOH})}{RT} \quad (\text{I-2})$$

En la literatura<sup>4</sup> se encontraron los siguientes valores de  $G^\circ$  a 25°C:

$$G^\circ(\text{Na}_2\text{O}) = -90,000 \text{ cal-mol}^{-1}$$

$$G^\circ(\text{H}_2\text{O, vapor}) = -54.634 \text{ cal-mol}^{-1}$$

$$G^\circ(\text{NaOH}) = -90,600 \text{ cal-mol}^{-1}$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación (I-2) se obtiene:

$$pK(\text{NaOH}) = 26.80 \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

los valores de la presión de vapor del agua  $P(\text{H}_2\text{O})$ , en las mezclas agua-sosa, se encuentran en las "International Critical Tables".<sup>5</sup> En estas tablas se presentan los valores de la presión de vapor de agua, a varias temperaturas, para mezclas de agua-sosa de composición diversa. Debido a que en estas tablas no se encuentran datos de  $P(\text{H}_2\text{O})$ , a 25°C, fue necesario el trazar los valores de  $P(\text{H}_2\text{O})$  vs. T, para diversas composiciones dadas (Figura 1) y la interpolación de estas curvas permite determinar el valor de la presión de vapor del agua, a 25°C, en función de la composición (Figura 2).



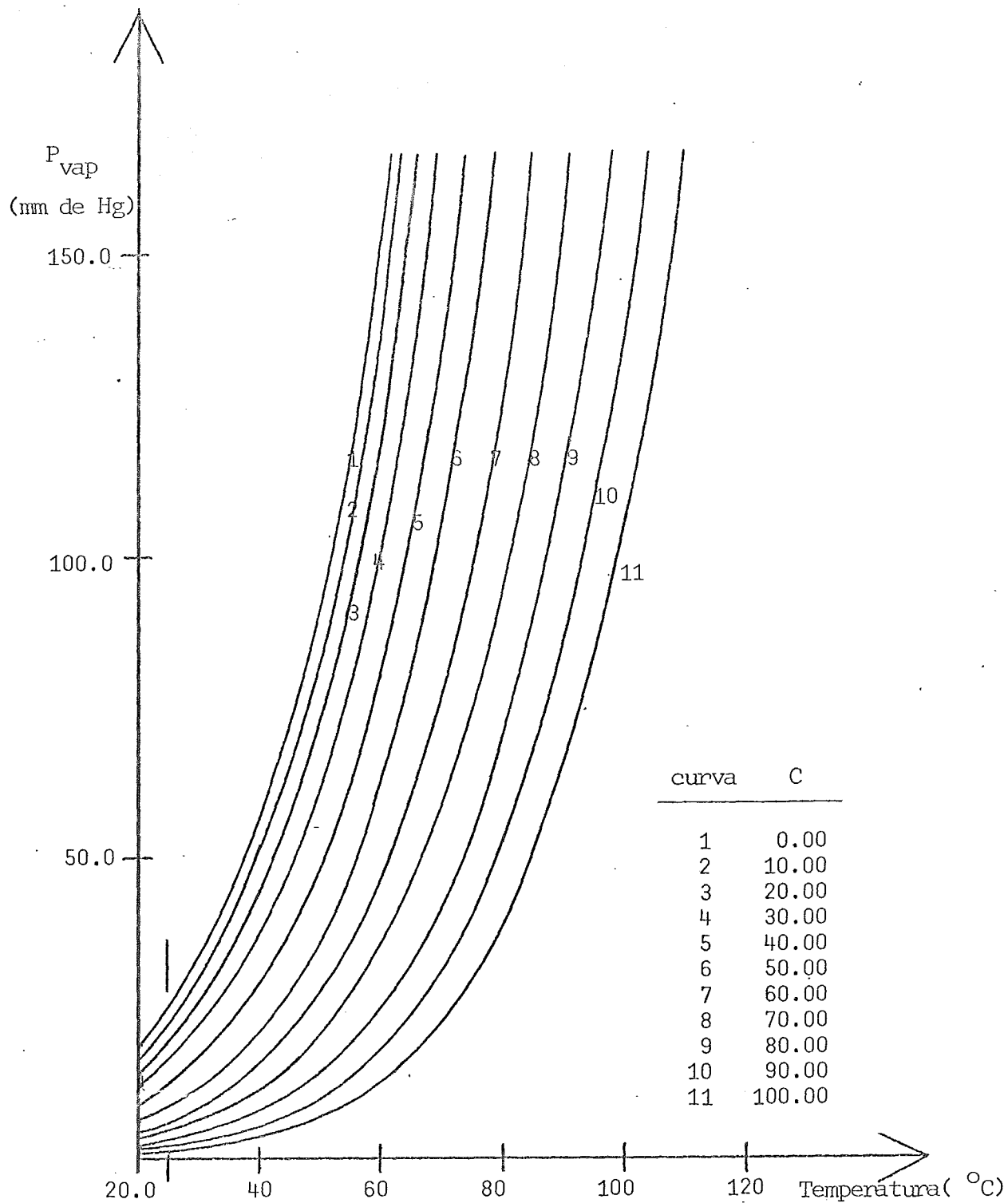


Fig. 1 .- Presión de vapor en disoluciones de diferente composición de las mezclas agua-sosa en función de la temperatura.  
 C = gr. de NaOH/100 gr. de agua.

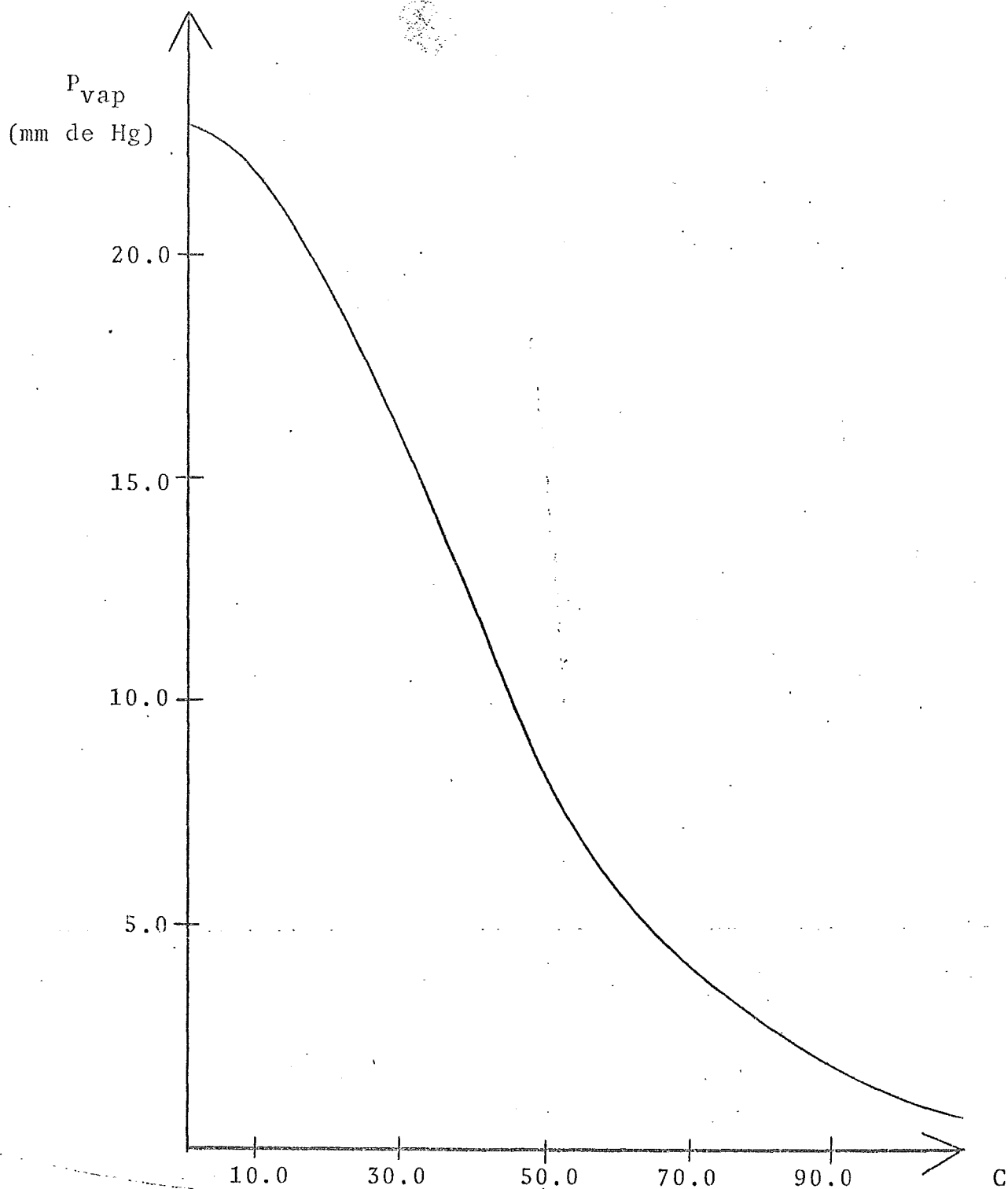


Fig. 2.-Presión de vapor en las mezclas agua-sosa, de composición variable, en función de la concentración (C) (expresado como gr. de sosa en 100 gr. de agua) a temperatura de 25°C ref,<sup>5</sup>

La actividad de la base ( $a(\text{NaOH})$ ) se puede calcular por integración de la ecuación de Gibbs-Duhem. A temperatura constante y sin considerar el término debido a la actividad de la especie  $\text{Na}_2\text{O}$ , esta ecuación se expresa:

$$N(\text{H}_2\text{O}) d\mu(\text{H}_2\text{O}) + N(\text{NaOH}) d\mu(\text{NaOH}) = 0$$

y al despejar el término  $d\mu(\text{NaOH})$ , se obtiene:

$$d\mu(\text{NaOH}) = - \frac{N(\text{H}_2\text{O}) d\mu(\text{H}_2\text{O})}{N(\text{NaOH})}$$

en donde  $d\mu$  y  $N$  representan, respectivamente, la derivada parcial del potencial químico y la fracción molar de la especie correspondiente,

Si se considera que  $N(\text{H}_2\text{O}) + N(\text{NaOH}) = 1$ , la ecuación anterior se puede escribir en la forma:

$$d\mu(\text{NaOH}) = - \frac{1 - N(\text{NaOH})}{N(\text{NaOH})} d\mu(\text{H}_2\text{O}) \quad (\text{I-3})$$

Recordando los conceptos de actividad y fugacidad se tienen las siguientes ecuaciones:

$$\mu(\text{NaOH}) = \mu^\circ(\text{NaOH}) + 2,303 RT \log a(\text{NaOH}) \quad (\text{I-4})$$

donde  $a(\text{NaOH})$  y  $\mu^\circ(\text{NaOH})$  representan, respectivamente, la actividad de  $\text{NaOH}$  a una composición dada y el potencial químico, en el estado estandar, de dicha especie;

$$\mu(\text{H}_2\text{O}) = \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2.303 RT \log a(\text{H}_2\text{O}) = \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2.303$$

$$RT \log \frac{f}{f^\circ}$$

en donde  $f$  y  $f^\circ$  son las fugacidades de la especie  $\text{H}_2\text{O}$  en una composición dada y en el estado estandar, respectivamente.

En la definición de la fugacidad de un gas se establece que cuando la presión tiende a un valor de cero, la fugacidad toma el mismo valor que la presión de vapor del gas y, en el estado estandar,  $f^\circ$  es igual a uno; por lo anterior se obtiene la ecuación:

$$\mu(\text{H}_2\text{O}) = \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2.303 RT \log P(\text{H}_2\text{O}) \quad (\text{I-5})$$

Al derivar las ecuaciones (I-4) y (I-5) se obtiene:

$$d\mu(\text{NaOH}) = 2.303 RT d\log a(\text{NaOH})$$

$$d\mu(\text{H}_2\text{O}) = 2.303 RT d\log P(\text{H}_2\text{O})$$

y, al sustituir ambas ecuaciones en (I-3):

$$d\log a(\text{NaOH}) = \frac{1 - N(\text{NaOH})}{N(\text{NaOH})} d\log P(\text{H}_2\text{O})$$

Finalmente, al integrar esta ecuación entre los límites  $N_s$  y  $N(\text{NaOH})$  queda:

$$\log a(\text{NaOH}) = \int_{N(\text{NaOH})}^{N_s} \frac{1 - N(\text{NaOH})}{N(\text{NaOH})} d\log P(\text{H}_2\text{O})$$

donde  $N_s$  es la fracción molar de la especie NaOH cuando la disolución está saturada ( $a(\text{NaOH})=1$ ).

Al representar gráficamente  $(1-N(\text{NaOH})/N(\text{NaOH}))$  vs  $\log P(\text{H}_2\text{O})$  se obtiene una curva a partir de la cual es posible determinar el valor del término " $\log a(\text{NaOH})$ ", para una composición dada de la mezcla agua-sosa, mediante el área bajo la curva entre los límites  $N_s$  y  $N(\text{NaOH})$  (Figura 3).

Si se representan gráficamente los valores de  $p_a(\text{Na}_2\text{O})$ , obtenidos por el procedimiento anterior, en función de la composición de la mezcla agua-sosa (fracción molar, Figura 4 y molaridad, Figura 5) se observa que, en ambos casos, la variación de  $p_a(\text{Na}_2\text{O})$  es casi proporcional a la composición.

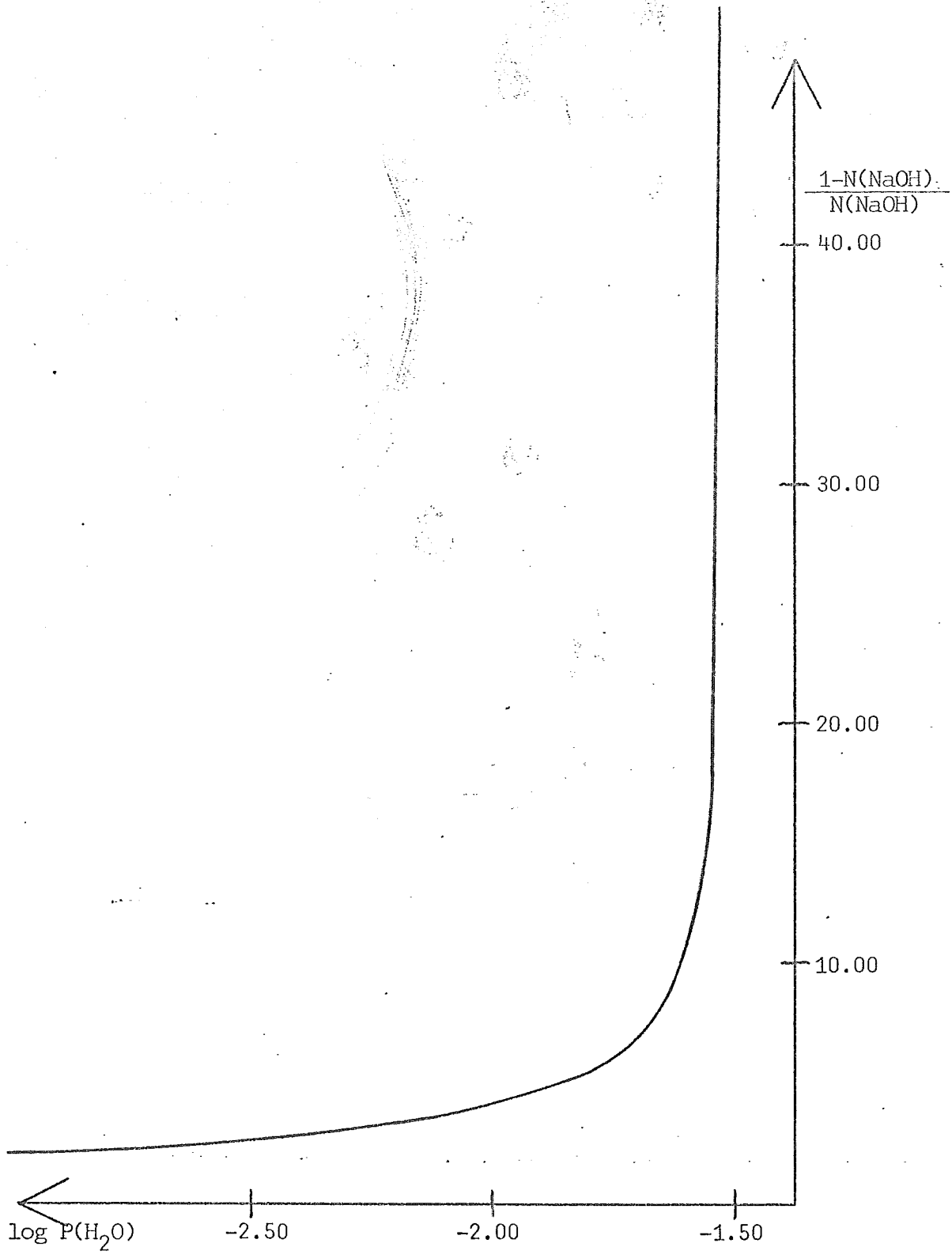


Fig. 3 .- Variación de  $(1-N(\text{NaOH}))/N(\text{NaOH})$  en función de  $\log P(\text{H}_2\text{O})$ . Temperatura = 25°C.

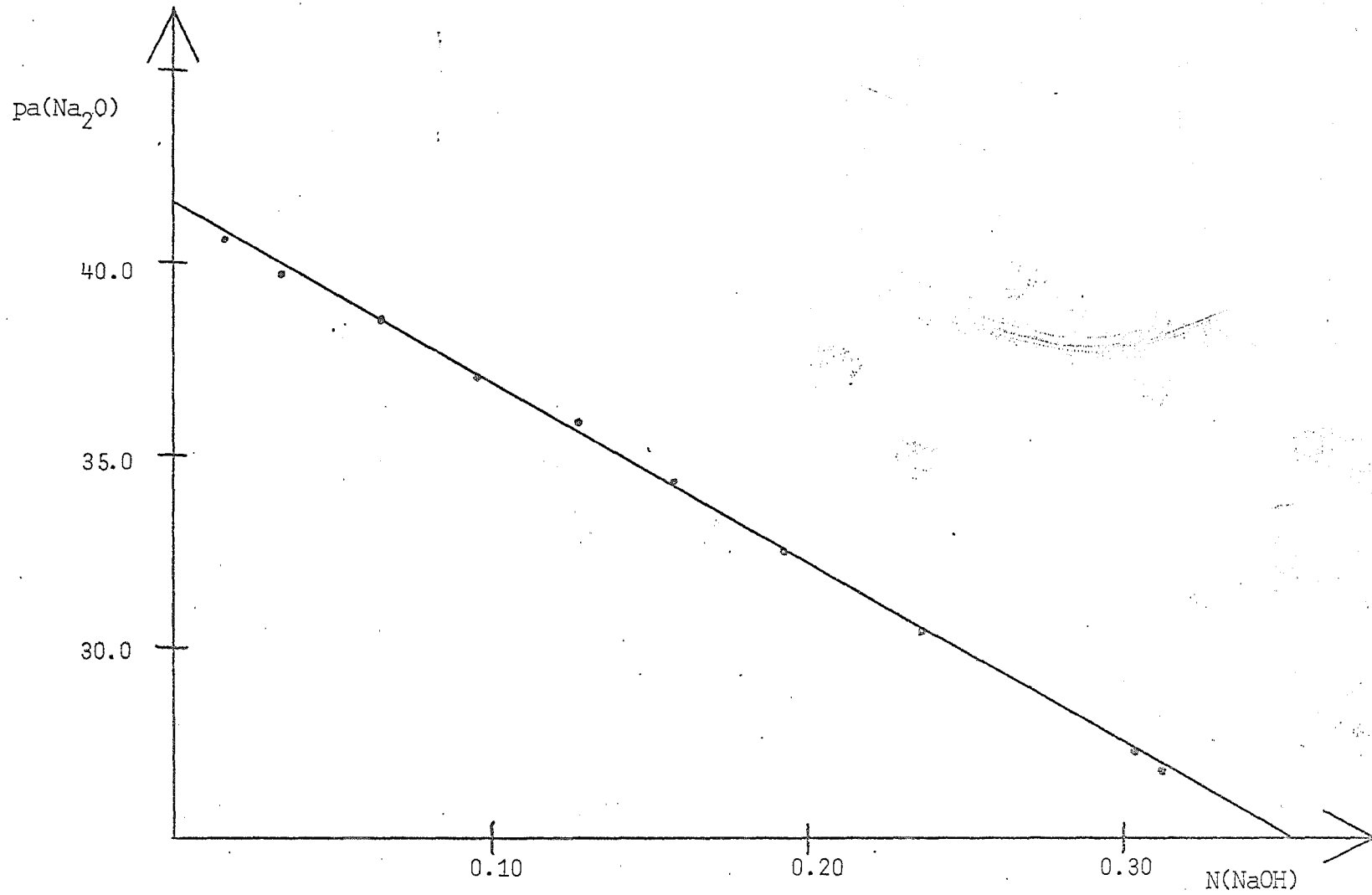


Fig. 4 .- Variación de  $p_a(\text{Na}_2\text{O})$  en función de la fracción molar de NaOH.  
Temperatura = 25°C.

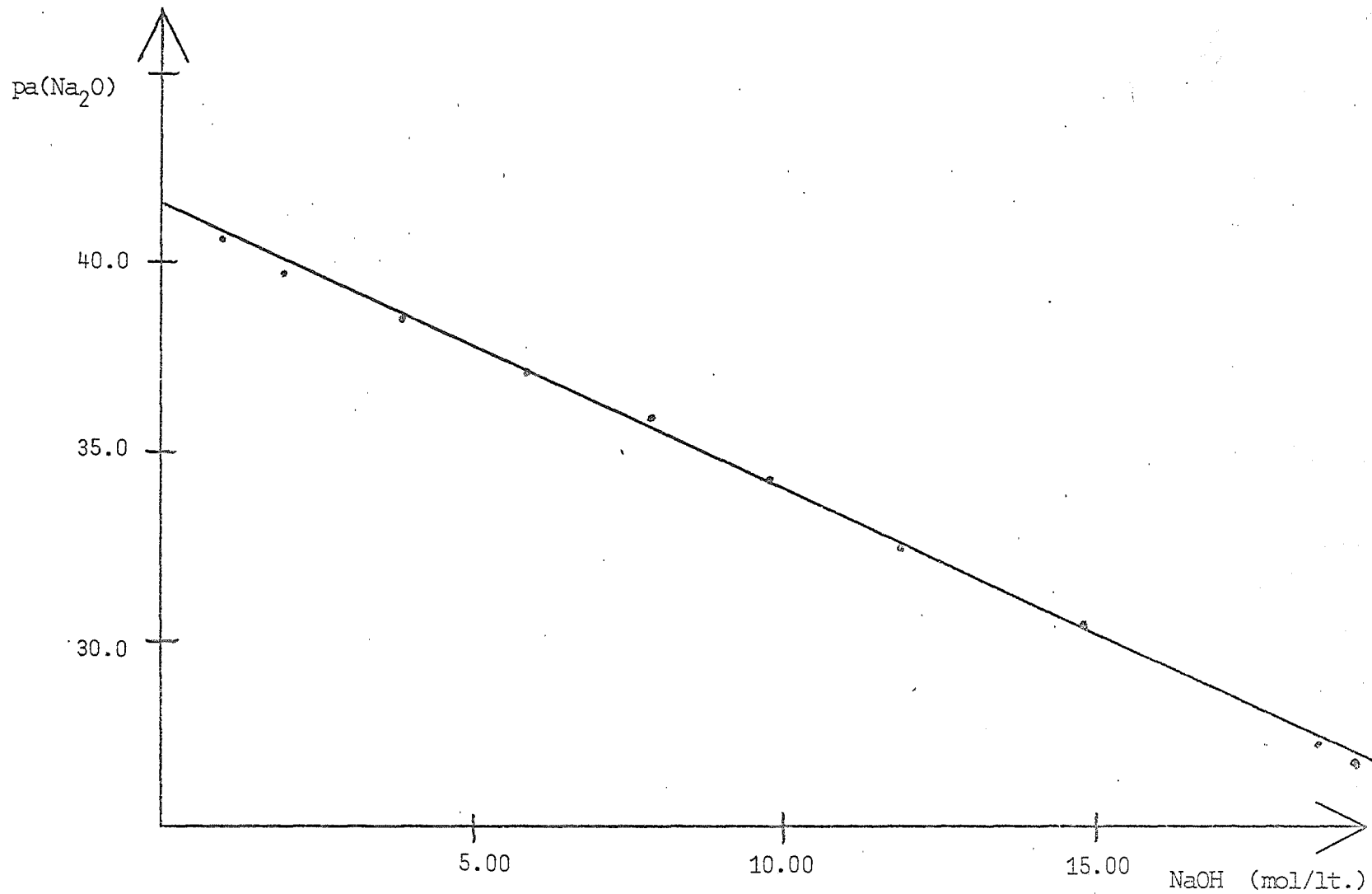


Fig. 5 .- Variación de  $p_a(\text{Na}_2\text{O})$  en función de la concentración molar de  $\text{NaOH}$ .  
Temperatura =  $25^\circ\text{C}$ .

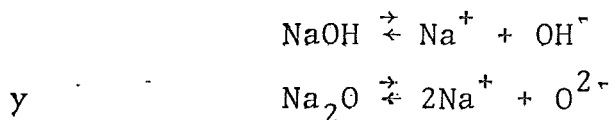


B.- Determinación de la actividad del ion sodio:

- 1) Interés de determinar la actividad del ion  $\text{Na}^+$  ( $a(\text{Na}^+)$ ):

Acabamos de ver que es posible definir una escala de basicidad en las mezclas agua-sosa mediante el empleo de la magnitud  $p_a$  ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) y el concepto de oxoácido basicidad de Lux y Flood. Ahora bien, si se conoce la actividad de otras partículas existentes en las mezclas, tales como  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{H}^+$ , es posible definir otras escalas de basicidad o de acidez; por tanto, el siguiente paso a seguir será la determinación de dichas actividades.

Las actividades de las partículas  $\text{OH}^-$  y  $\text{O}^{2-}$  pueden ser determinadas mediante los equilibrios siguientes:



Aplicando la ley de acción de masas a ambos equilibrios se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$K(\text{NaOH}) = \frac{a(\text{Na}^+) \cdot a(\text{OH}^-)}{a(\text{NaOH})}$$

$$K(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{a^2(\text{Na}^+) \cdot a(\text{O}^{2-})}{a(\text{Na}_2\text{O})}$$

Puede observarse que, para conocer la variación de la actividad de los iones  $O^{2-}$  y  $OH^-$ , se requiere determinar la variación de la actividad de las especies  $Na_2O$ ,  $NaOH$  y  $Na^+$  con respecto al estado estandar en el cual dichas especies tienen actividad igual a la unidad.

De las dos ecuaciones anteriores se puede deducir que para cualquier composición de la mezcla agua-sosa:

$$a(OH^-) = K(NaOH) \frac{a(NaOH)}{a(Na^+)} \quad (I-6)$$

$$y \quad a(O^{2-}) = K(Na_2O) \frac{a(Na_2O)}{a^2(Na^+)} \quad (I-7)$$

y del mismo modo, para un estado "estandar":

$$a_s(OH^-) = K(NaOH) \frac{a_s(NaOH)}{a_s(Na^+)} \quad (I-8)$$

$$y \quad a_s(O^{2-}) = K(Na_2O) \frac{a_s(Na_2O)}{a_s^2(Na^+)} \quad (I-9)$$

Por ser constantes, los valores de  $K(NaOH)$  y  $K(Na_2O)$ , se eliminan cuando se determina la actividad de los iones  $O^{2-}$  y  $OH^-$  con respecto al estado estandar, cuya actividad es -- igual a la unidad; ésto queda de manifiesto al relacionar las ecuaciones (I-6) con (I-8) y (I-7) con (I-9);

$$\log \frac{a(OH^-)}{a_s(OH^-)} = \log \frac{a(NaOH)}{a_s(NaOH)} - \log \frac{a(Na^+)}{a_s(Na^+)} \quad (I-10)$$

$$y \quad \log \frac{a(O^{2-})}{a_s(O^{2-})} = \log \frac{a(Na_2O)}{a_s(Na_2O)} - 2 \log \frac{a(Na^+)}{a_s(Na^+)} \quad (I-11)$$

En esta forma, es posible comprender la importancia de conocer la actividad del ión  $Na^+$  ya que, si se conoce su valor para una mezcla agua-sosa de composición definida, es posible -mediante las ecuaciones anteriores- determinar la variación de las actividades de los iones  $OH^-$  y  $O^{2-}$  y, de esta manera, definir otras dos escalas de basicidad empleando las magnitudes  $pa(OH^-)$  y  $pa(O^{2-})$ .

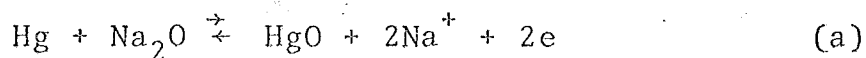
Para la determinación de la actividad del ion  $Na^+$ , se recurrirá a un método potenciométrico.

## 2) Determinación de la actividad del ion $Na^+$ por potenciometría:

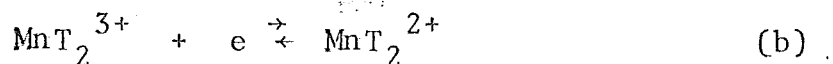
La actividad del ion  $Na^+$  puede ser determinada por potenciometría mediante el empleo de dos semipilas -- apropiadas, que deben cumplir con los requisitos indispensables para aplicar el método potenciométrico, es decir, el potencial de una de ellas debe depender únicamente de la actividad del ion  $Na^+$  y de la partícula  $Na_2O$ , mientras que el de la otra debe ser independiente de dichas actividades.

Se escogieron las semipilas (a y b) que se describen a continuación. Las ventajas que presentan dichas semipilas, al emplearse en el método, se explicarán posteriormente.

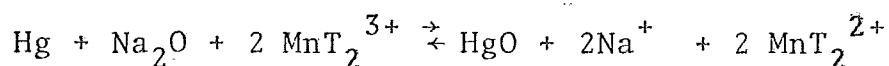
La primera, (a), corresponde al sistema mercurio-óxido de mercurio en la mezcla agua-sosa y su equilibrio puede expresarse:



La segunda, (b), corresponde al sistema de los complejos de manganeso II y III con la trietanolamina (T) y la expresión de su equilibrio es la siguiente:



La reacción de la pila completa se obtiene sumando estos dos equilibrios:



Si se aplica la ley de Nernst a los equilibrios (a) y (b), para una temperatura de 25°C, se obtienen las ecuaciones siguientes:

$$E_a = E_a^\circ + \frac{0,0591}{2} \log \frac{a^2(\text{Na}^+)}{a(\text{Na}_2\text{O})}$$

$$\text{y } E_b = E_b^\circ + \frac{0,0591}{2} \log \frac{a^2(\text{MnT}_2^{3+})}{a^2(\text{MnT}_2^{2+})}$$

donde  $E_a^\circ$  y  $E_b^\circ$  son los potenciales normales de los sistemas (a) y (b).

Al restar estas dos ecuaciones se obtiene la diferencia de potencial de la pila que representa la f.e.m. de ésta:

$$\Delta E = E_b - E_a = E_b^\circ - E_a^\circ + \frac{0.0591}{2} \log \frac{a^2(\text{MnT}_2^{3+}) a(\text{Na}_2\text{O})}{a^2(\text{MnT}_2^{2+}) a^2(\text{Na}^+)}$$

Puede observarse en esta ecuación que el potencial de la semipila (HgO/Hg) depende de la actividad del ión  $\text{Na}^+$ , mientras que el de la semipila ( $\text{MnT}_2^{3+}/\text{MnT}_2^{2+}$ ) es independiente de dicha magnitud. Por tanto, la f.e.m. ( $\Delta E$ ) de la pila obtenida, a partir de estas dos semipilas, es una función de las actividades de las especies  $\text{Na}^+$  y  $\text{Na}_2\text{O}$ .

La fuerza electromotriz de la pila será determinada experimentalmente por polarografía; el valor numérico de dicha f.e.m. será función de la diferencia de potencial existente entre los dos sistemas, en el momento en que  $a(\text{MnT}_2^{3+}) = a(\text{MnT}_2^{2+})$ . En estas condiciones, la ecuación anterior se puede escribir:

$$\Delta E' = E_b^\circ - E_a^\circ + \frac{0.0591}{2} \log \frac{a(\text{Na}_2\text{O})}{a^2(\text{Na}^+)} \quad (\text{I-12})$$

Esta ecuación es válida para cualquier composición en una mezcla agua-sosa, a condición de que los iones  $\text{MnT}_2^{3+}$  y  $\text{MnT}_2^{2+}$  tengan la misma actividad.

Si se considera una composición que corresponda a

un estado "estandar", que será definido posteriormente, la f.e.m. de la pila estará representada por la siguiente ecuación:

$$\Delta E'_s = E'_b - E'_a + \frac{0.0591}{2} \log \frac{a_s(\text{Na}_2\text{O})}{a_s^2(\text{Na}^+)} \quad (\text{I-13})$$

en donde el subíndice "s" indica el estado estandar y, por tanto,  $a_s(\text{Na}^+) = 1$ , en estas condiciones,  $a_s(\text{Na}_2\text{O})$  es conocida.

Por otra parte, si se escogen adecuadamente los sistemas de las semipilas de manera tal que la diferencia  $E'_b - E'_a$  permanezca constante a cualquier composición de la mezcla agua-sosa (la elección de los sistemas se discute mas adelante), al restar las ecuaciones (I-12) y (I-13) se obtendrá:

$$\Delta E'_s - \Delta E'_s = \frac{0.0591}{2} \log \frac{a_s(\text{Na}_2\text{O}) a_s^2(\text{Na}^+)}{a_s(\text{Na}_2\text{O}) a_s^2(\text{Na}^+)}$$

que representa la diferencia de la f.e.m. de la pila entre una composición dada y la correspondiente al estado estandar.

La ecuación anterior puede ser expresada en la forma:

$$\log \frac{a(\text{Na}^+)}{a_s(\text{Na}^+)} = \frac{\Delta E'_s - \Delta E'_s}{0.0591} + 1/2 (p a_s(\text{Na}_2\text{O}) - p a(\text{Na}_2\text{O})) \quad (\text{I-14})$$

De esta ecuación se deduce que si se conocen los -- valores de  $p_{a_s}(\text{Na}_2\text{O})$  y  $p_a(\text{Na}_2\text{O})$ , determinados previamente, es posible determinar también la actividad del ion  $\text{Na}^+$ , para una composición dada, con respecto a la actividad del mismo ión en el estado estandar. Los valores de  $\Delta E'_s$  y  $\Delta E'$  se determinan experimentalmente por polarografía.

Sin embargo, antes de proceder a explicar el método polarográfico, es necesario justificar la elección de los dos sistemas redox utilizados para medir la f.e.m. de la pila.

3) Justificación de la elección de los dos sistemas redox utilizados en el método:

La determinación polarográfica de la f.e.m. de la pila ha conducido a considerar a la semipila (a), ( $\text{HgO}/\text{Hg}$ ), como electrodo de referencia y, a la semipila (b), ( $\text{MnT}_2^{3+}/\text{MnT}_2^{2+}$ ) como electrodo indicador cuyo potencial se mide con respecto al electrodo de referencia.

La justificación de la elección de estas dos semipilas, cuya diferencia de potencial permite determinar la actividad del ion  $\text{Na}^+$ , se basa en las siguientes -- consideraciones:

a) Para que el electrodo de referencia ( $\text{HgO}/\text{Hg}$ ) ex cogido pueda utilizarse en la determinación de la actividad del ion  $\text{Na}^+$ , deben cumplirse las condiciones siguientes:

- El sistema redox debe ser rápido.
- El potencial del sistema debe depender exclusivamente de la actividad de las especies  $\text{Na}^+$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  en disolución. Si se mantiene constante la  $a(\text{Na}^+)$ ,  $a(\text{Na}_2\text{O})$  y la temperatura, el potencial de electrodo es invariable y, por tanto, a dicho electrodo se le confina el carácter de electrodo de referencia.
- Las especies oxidante y reductora ( $\text{HgO}$  y  $\text{Hg}$ ) deben tener actividades constantes. El hecho de que ambas especies tengan solubilidades pequeñas, en el intervalo de composición de sosa utilizado, (por lo que se tiene a la forma sólida en equilibrio con la disolución) permite cumplir esta condición.
- Para que el potencial normal  $E^\circ$  del sistema permanezca constante, la estructura química de las especies oxidante y reductora debe ser la misma en todo el intervalo de composición de la mezcla.

En todo el dominio de composición de la mezclas - - agua-sosa existe el óxido de mercurio (II) que corresponde a la molécula  $\text{HgO}$ .<sup>6</sup> El mercurio metálico posee potenciales de ionización altos y, por tanto, se puede considerar en general que el mercurio es un elemento de actividad moderada.

- El electrodo de referencia no debe introducir un potencial de contacto líquido.

Se sabe que el electrolito dentro del electrodo de



referencia está separado del electrolito de la celda polarográfica por una pared porosa y, debido a ello, se origina un potencial de contacto en la interfase.

Para hacer que este potencial de contacto tenga un valor insignificante, es necesario que los electrolitos de dentro y fuera del electrodo de referencia contengan los mismos iones ( $\text{Na}^+$  y  $\text{OH}^-$ ), y en igual concentración.

b) Para determinar potenciométricamente la actividad del ion  $\text{Na}^+$ , se requiere que el sistema redox, elegido para establecer el potencial en el electrodo indicador de polarografía, cumpla con las siguientes características:

- Debe ser un sistema rápido.

Issa, et al<sup>7</sup> demostraron que, a 25°C el sistema  $\text{MnT}_2^{3+}/\text{MnT}_2^{2+}$  es casi reversible en el intervalo de concentración de sosa comprendido entre 0.2 a 3.0 molar.

Por otra parte, las curvas intensidad-potencial obtenidas en el desarrollo de la parte experimental de este trabajo demuestran que en el intervalo de composición de sosa en la mezcla comprendida entre 1 y 25 moles/Kg, el sistema es casi reversible, puesto que la pendiente obtenida al representar gráficamente el potencial de electrodo ( $E_{el}$ ) en función de  $\log \left[ \frac{(i - i(\text{MnT}_2^{3+}))}{(i(\text{MnT}_2^{2+}) - i)} \right]$  tiene un valor promedio de 0.063 volts; este valor no difiere mucho del valor teórico de 0.0591 que se ob-

tendría en el caso de que el sistema fuera totalmente reversible.

- Para que la actividad del ion  $\text{Na}^+$  no intervenga en el potencial del electrodo, debe ser un sistema redox sencillo, cuya única partícula intercambiable sea el electrón.
- Los componentes del sistema deben ser lo suficientemente solubles, en el intervalo de composición utilizado, para que la corriente producida por la electrolisis de dichos componentes sea medible.
- Al desarrollar el método potenciométrico se admitió que la diferencia entre los potenciales normales de los sistemas indicador y de referencia ( $E_b^\circ - E_a^\circ$ ) es constante cuando cambia la composición de la mezcla. El potencial normal del sistema  $\text{HgO}/\text{Hg}$  ( $E_a^\circ$ ) es constante; por tanto, es necesario que el potencial normal del sistema  $\text{MnT}_2^{3+}/\text{MnT}_2^{2+}$  tenga el mismo valor en el intervalo de composición de 1 a 25 moles/Kg.

Pleskov<sup>8</sup> y Strehlow<sup>9</sup> han investigado las propiedades que debe tener un par redox para poder ser utilizado como referencia potenciométrica cuando se efectúan medidas de fuerzas electromotrices acompañadas de cambios de disolvente. Ellos observaron que el par redox elegido debe cumplir con lo siguiente:

La variación de la energía de solvatación de los iones que componen el par redox, en función de la composición de la mezcla, debe ser lo más pequeña posible.

Esta última condición se cumple cuando la estructura de los iones es prácticamente esférica y cuando su radio es lo mayor posible; en esta forma el ión se encuentra poco solvatado por el disolvente. Además, su estructura no debe variar al producirse el intercambio de electrones.

Nightingale<sup>10</sup> utilizó el método espectrofotométrico de variaciones continuas para demostrar que la fórmula empírica del complejo, formado por el ión manganeso (II) y la trietanolamina, es  $MnT_2^{2+}$  y éste es un ión de tamaño grande. También observó que el potencial de media onda<sup>11</sup> del sistema manganeso (III)/manganeso (II) es independiente de la concentración de trietanolamina; por tanto, el complejo formado por el ión manganeso (III) y la trietanolamina debe tener la misma fórmula empírica, es decir  $MnT_2^{3+}$ . Se deduce, entonces, que la estructura de los iones complejos no cambia al producirse el intercambio de electrones.

Es necesario también que los iones del par redox estén dotados de una baja polarizabilidad, por lo cual es preciso recurrir a cationes. Por último, la carga de los iones que forman el par redox debe ser lo más pequeña posible. Esta condición no es obligatoria, ya que Nelson e Iwamoto<sup>12</sup> propusieron como sistema de referencia, el par formado por los complejos ferroso y férrico de la 4,7 dimetil-1,10 fenantrolina, cuyas cargas son +2 y +3 respectivamente. Ellos observaron que dicho par redox sirve como referencia potenciométrica cuando se efectúan medidas de fuerzas electromotrices acompañadas de cambios de disolvente.

Aún cuando el par redox  $MnT_2^{3+}/MnT_2^{2+}$  cumple con los requisitos antes mencionados, no se había efectuado hasta la fecha ninguna experiencia de laboratorio que demostrase que la diferencia de los potenciales normales de los dos sistemas involucrados ( $E_b^\circ - E_a^\circ$ ) permaneciera constante en todo el intervalo de composición de las mezclas agua-sosa. Los resultados obtenidos en este trabajo apoyan esta hipótesis.

CAPITULO II

A.- Método polarográfico:

1) Justificación del método polarográfico:

Antes de proceder al desarrollo del método es necesario explicar la razón por la cual al f.e.m. de la pila ( $\Delta E$ ) se mide por polarografía y no por potenciometría sencilla.

Anteriormente se dedujo la ecuación que a continuación se indica, y que permite determinar potenciométricamente la actividad del ión  $\text{Na}^+$  en una mezcla acuosa a cualquier composición:

$$\Delta E = E_b^\circ - E_a^\circ + \frac{0.0591}{2} \log \frac{a^2(\text{MnT}_2^{3+}) a(\text{Na}_2\text{O})}{a^2(\text{MnT}_2^{2+}) a^2(\text{Na}^+)}$$

y para el estado estandar:

$$\Delta E_s = E_b^\circ - E_a^\circ + \frac{0.0591}{2} \log \frac{a_s^2(\text{MnT}_2^{3+}) a_s(\text{Na}_2\text{O})}{a_s^2(\text{MnT}_2^{2+}) a_s^2(\text{Na}^+)}$$

Al restar estas dos ecuaciones y reorganizar los términos, se obtiene:

$$\log \frac{a(\text{Na}^+)}{a_s(\text{Na}^+)} = \frac{\Delta E_s - \Delta E}{0.0591} + \frac{1}{2} (p a_s(\text{Na}_2\text{O}) - p a(\text{Na}_2\text{O})) + \log$$

$$\frac{a(\text{MnT}_2^{3+}) a_s(\text{MnT}_2^{2+})}{a_s(\text{MnT}_2^{3+}) a(\text{MnT}_2^{2+})}$$

$\Delta E$  y  $\Delta E_s$  pueden ser medidos potenciométricamente; sin embargo, la potenciometría clásica no permite controlar la actividad de los iones Mn (II) y Mn (III) en disolu-

ción (es decir, alcanzar el término II-1\*:  
 $\log[a(\text{MnT}_2^{3+}) a_s(\text{MnT}_2^{2+}) / a_s(\text{MnT}_2^{3+}) a(\text{MnT}_2^{2+})]$  a menos de que se auxilie por un método de determinación de las actividades de dichos iones. En cambio, cuando  $\Delta E$  se mide por polarografía clásica, se trabaja en condiciones tales que  $[\text{MnT}_2^{2+}] = [\text{MnT}_2^{3+}]$  (Debido a que las mezclas agua-sosa tienen una fuerza iónica muy grande y la concentración del manganeso total es muy pequeña, se cumple que:  $[\text{MnT}_2^{2+}] \cong a(\text{MnT}_2^{2+})$  y  $[\text{MnT}_2^{3+}] \cong a(\text{MnT}_2^{3+})$ ). En estas condiciones, el término II-1 tiene un valor numérico de cero y entonces la actividad del ión  $\text{Na}^+$  solo depende de la magnitud  $p_a(\text{Na}_2\text{O})$ , que ya ha sido calculada, y del valor de  $\Delta E$  que será determinado por polarografía.

## 2) Estudio polarográfico del sistema $\text{MnT}_2^{3+}/\text{MnT}_2^{2+}$ :

El sistema redox  $\text{MnT}_2^{3+} + e \rightleftharpoons \text{MnT}_2^{2+}$  ha sido estudiado por polarografía<sup>11</sup> en el intervalo de composición de sosa comprendido entre 0.05-1 molar. En este trabajo se hará el mismo estudio en el intervalo de 1 a 25 moles/Kg.

A 25°C el potencial ( $E_{e1}$ ) de un electrodo de gota de mercurio, sumergido en una solución de agua-sosa que contiene al sistema  $\text{MnT}_2^{3+}/\text{MnT}_2^{2+}$ , con respecto a un electrodo de referencia de  $\text{HgO}/\text{Hg}/\text{NaOH}$  de igual composición (de potencial  $E_a$  antes definido), está dado por la siguiente ecuación:

\*El ión  $\text{MnT}_2^{2+}$  reacciona fácilmente con el oxígeno disuelto en el medio, lo cual no permite conocer la composición de la disolución en el momento en que se hace la lectura de potencial.

$$E_{el} = E_b^\circ + 0.0591 \log \frac{[\text{MnT}_2^{3+}]_{el}}{[\text{MnT}_2^{2+}]_{el}} - E_a \quad (\text{II-2})$$

Durante la electrólisis, cuando se alcanza el estado de régimen pseudoestacionario, la concentración de sustancia electrolizada en la superficie del microelectrodo es constante y la corriente de electrólisis puede ser expresada en la forma de una corriente de difusión:

$$i = k_0 [C_{sol} - C_{el}]$$

donde  $C_{sol}$  y  $C_{el}$  representan, respectivamente, la concentración de una sustancia electrolizable en el seno de la disolución y en la superficie del electrodo;  $k_0$ , es el coeficiente de difusión e,  $i$ , representa la corriente en microamperios,

En el caso del sistema  $\text{MnT}_2^{3+}/\text{MnT}_2^{2+}$ , la corriente para la oxidación está dada por la ecuación:

$$i = k(\text{MnT}_2^{2+}) \left[ [\text{MnT}_2^{2+}]_{sol} - [\text{MnT}_2^{2+}]_{el} \right] \quad (\text{II-3})$$

y, para la reducción, por la ecuación:

$$i = -k(\text{MnT}_2^{3+}) \left[ [\text{MnT}_2^{3+}]_{sol} - [\text{MnT}_2^{3+}]_{el} \right] \quad (\text{II-4})$$

Las corrientes límites de oxidación o reducción se alcanzan cuando  $[\text{MnT}_2^{2+}]_{el} = 0$  ó  $[\text{MnT}_2^{3+}]_{el} = 0$  respec-



tivamente, por tanto:

$$i(\text{MnT}_2^{2+}) = k(\text{MnT}_2^{2+}) [\text{MnT}_2^{2+}]_{\text{sol}} \quad (\text{II-5})$$

$$\text{y } i(\text{MnT}_2^{3+}) = -k(\text{MnT}_2^{3+}) [\text{MnT}_2^{3+}]_{\text{sol}} \quad (\text{II-6})$$

Combinando las ecuaciones (II-2), II-3), (II-4), (II-5) y (II-6) se obtiene:

$$E_{e1} = E_b^{\circ} + 0.0591 \log \frac{k(\text{MnT}_2^{2+})}{k(\text{MnT}_2^{3+})} + 0.0591 \log \frac{i + i(\text{MnT}_2^{3+})}{i(\text{MnT}_2^{2+}) - i} - E_a$$

Si se representa gráficamente  $E_{e1}$  en función de  $\log \frac{(i - i(\text{MnT}_2^{3+}))}{(i(\text{MnT}_2^{2+}) - i)}$  (II-7), se obtiene una línea recta (Figura 6) cuya pendiente (m) será igual a 0,0591 (a 25°C) en caso de que la reacción redox sea totalmente reversible. En caso contrario, y a medida que la reacción es menos reversible, la pendiente tiende a alejarse del valor 0,0591.

En la ecuación anterior, se puede observar que -- cuando  $i = (i(\text{MnT}_2^{3+}) + i(\text{MnT}_2^{2+})) / 2$ , el término (II-7) es igual a cero y el valor del potencial de electrodo del sistema indicador es igual al potencial de media onda y corresponde a la ordenada al origen de la línea obtenida.

$$E_{1/2} = E_b^{\circ} + m \log \frac{k(\text{MnT}_2^{2+})}{k(\text{MnT}_2^{3+})} - E_a$$

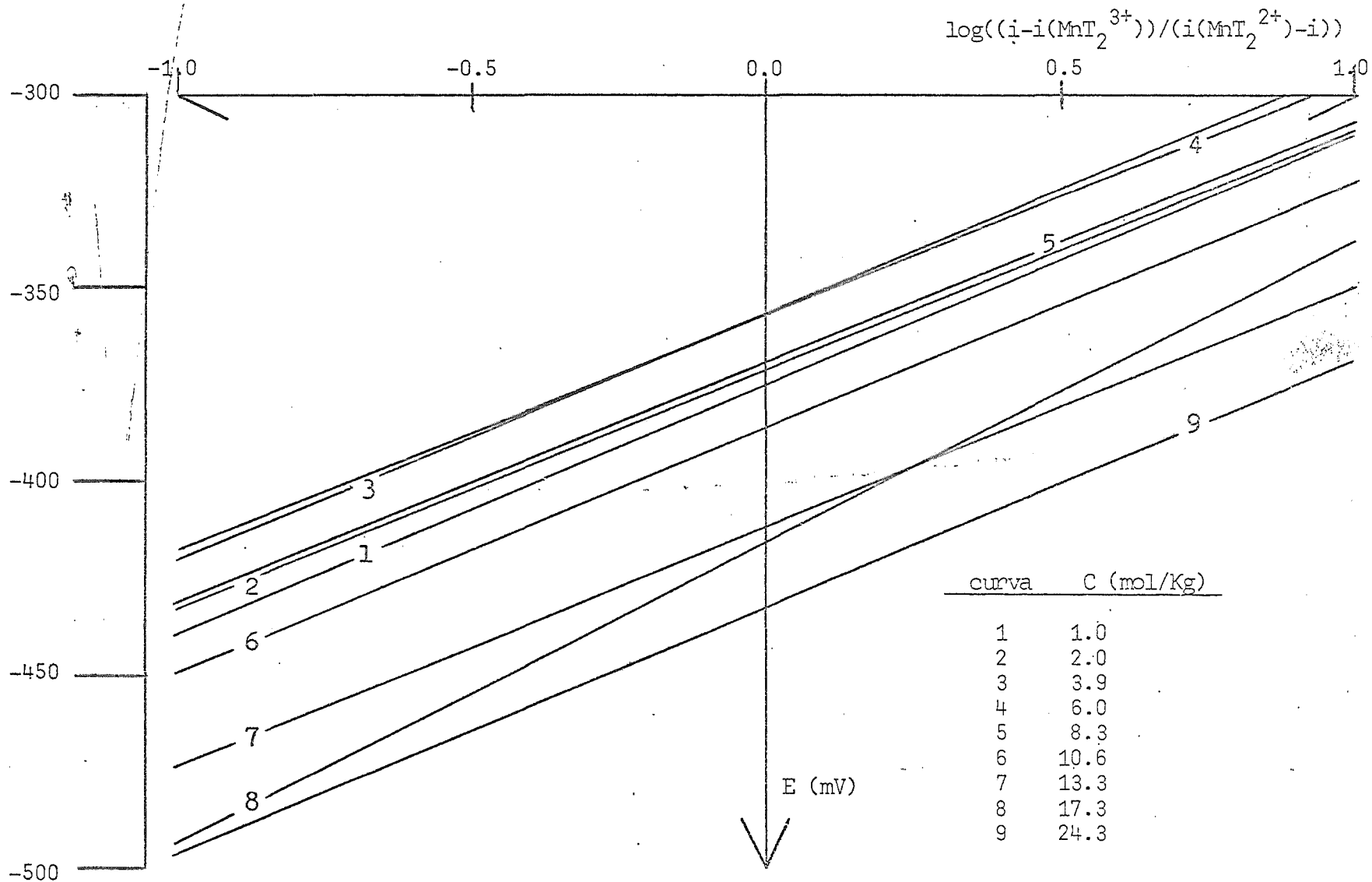


Fig. 6 .- Variación de la fuerza electromotriz de la pila (E) en función de  $\log\left(\frac{i - i(\text{MnT}_2^{3+})}{i(\text{MnT}_2^{2+}) - i}\right)$ . Temp. = 25°C.

Nuestro propósito es encontrar el valor de la fuerza electromotriz de la pila ( $\Delta E'$ ) para una composición de sosa en la mezcla, cuando  $a(\text{MnT}_2^{3+}) = a(\text{MnT}_2^{2+})$  (en tal caso  $E_b = E_b^\circ$ ). Anteriormente se demostró que este valor está dado por la ecuación.

$$\Delta E' = E_b - E_a = E_b^\circ - E_a$$

en donde  $E_b^\circ$  y  $E_b$  son los potenciales normal y de equilibrio (cuando  $i=0$ ) del sistema redox  $\text{MnT}_2^{3+}/\text{MnT}_2^{2+}$  y  $E_a$  es el potencial de equilibrio del sistema  $\text{HgO}/\text{Hg}$ .

Comparando las dos últimas ecuaciones se deduce que:

$$\Delta E' = E_{\frac{1}{2}} - m \log \frac{K(\text{MnT}_2^{2+})}{k(\text{MnT}_2^{3+})}$$

en donde, como se explicó anteriormente,  $E_{\frac{1}{2}}$  y  $m$  se determinan por análisis de los polarogramas. Para calcular  $\Delta E'$  solamente hace falta determinar el término

$\log k(\text{MnT}_2^{2+})/k(\text{MnT}_2^{3+})$  el cual se calculará a continuación.

3) Determinación de la relación  $k(\text{MnT}_2^{2+})/k(\text{MnT}_2^{3+})$ :

En la celda polarográfica que contiene la mezcla -- agua-sosa y trietanolamina se añade el Mn (II) a partir de una disolución ácida (pH=1) de sulfato de manganeso (II). La reacción que existe entre la trietanolamina y el Mn (II) conduce a la formación del ión com-

plejo  $\text{MnT}_2^{3+}$  por acción del oxígeno disuelto.

Al determinar el dominio de electroactividad de las mezclas, se observa que, en el intervalo de composición comprendido entre 1-10.6 moles de sosa por Kilo gramo de disolvente, solamente se forman los iones complejos de manganeso antes mencionados. Para mezclas de composición mayor en sosa se comprobó que, además de estas especies químicas, existe manganeso en solución en forma química diferente. Esta nueva especie de manganeso no se ha estudiado pero, sin embargo, suponemos que corresponde al grado de oxidación (III). También observamos que la concentración de esta especie se incrementa conforme crece la cantidad de sosa que constituye la mezcla. En cualquier caso, se comprobó que la presencia de esta especie no interfiere en nuestras determinaciones y, por tanto, el balance de concentración relativa al manganeso puede escribirse:

$$[\text{Mn}]_{\text{total}} = [\text{MnT}_2^{2+}]_{\text{sol}} + [\text{MnT}_2^{3+}]_{\text{sol}}$$

Además, como la corriente de difusión de los iones  $\text{MnT}_2^{2+}$  y  $\text{MnT}_2^{3+}$  está definida por las ecuaciones (II-5) y (II-6) respectivamente, al despejar  $[\text{MnT}_2^{2+}]_{\text{sol}}$  y  $[\text{MnT}_2^{3+}]_{\text{sol}}$  de ambas ecuaciones y sustituirlas en la ecuación anterior se obtiene:

$$[\text{Mn}]_{\text{total}} = \frac{i(\text{MnT}_2^{2+})}{k(\text{MnT}_2^{2+})} - \frac{i(\text{MnT}_2^{3+})}{k(\text{MnT}_2^{3+})}$$

es decir:

$$i(\text{MnT}_2^{2+}) = \frac{k(\text{MnT}_2^{2+})}{k(\text{MnT}_2^{3+})} [i(\text{MnT}_2^{3+})] + k(\text{MnT}_2^{2+}) [\text{Mn}]_{\text{total}}$$

Se puede observar en esta ecuación que si se representa gráficamente  $i(\text{MnT}_2^{2+})$  en función de  $i(\text{MnT}_2^{3+})$  (valores que se determinan en el polarograma  $i=f(E)$  (Figura 7), obtenido para una composición de sosa en la mezcla) se obtiene una línea recta cuya pendiente corresponde a la relación  $k(\text{MnT}_2^{2+})/k(\text{MnT}_2^{3+})$  y cuya ordenada al origen es igual a  $k(\text{MnT}_2^{2+})[\text{Mn}]_{\text{total}}$ . Además, conociendo la cantidad total de manganeso introducido a la celda, es posible determinar los valores de los coeficientes de difusión  $k(\text{MnT}_2^{2+})$  y  $k(\text{MnT}_2^{3+})$ .

Debido a que el ión  $\text{MnT}_2^{2+}$  se oxida a  $\text{MnT}_2^{3+}$  es necesario trabajar en condiciones tales que esta reacción sea lo suficientemente lenta para que, en el intervalo de tiempo utilizado para trazar un polarograma, la concentración del ión  $\text{MnT}_2^{2+}$  permanezca constante.

Para lograr este objetivo se aisló la celda polarográfica del medio ambiente y las experiencias se realizaron con atmósfera de nitrógeno ó hidrógeno. Al trabajar con atmósfera de nitrógeno, la oxidación del ión  $\text{MnT}_2^{2+}$  no fué suficientemente lenta. Al cambiar éste gas por hidrógeno pudimos mantener una atmósfera lo suficientemente reductora para evitar la oxidación del ión. Cabe señalar que, en los polarogramas obtenidos, no se observo ninguna onda de oxidación del hidrógeno. Por lo anterior, todo el trabajo experimental se desarrolló en una atmósfera de este gas.

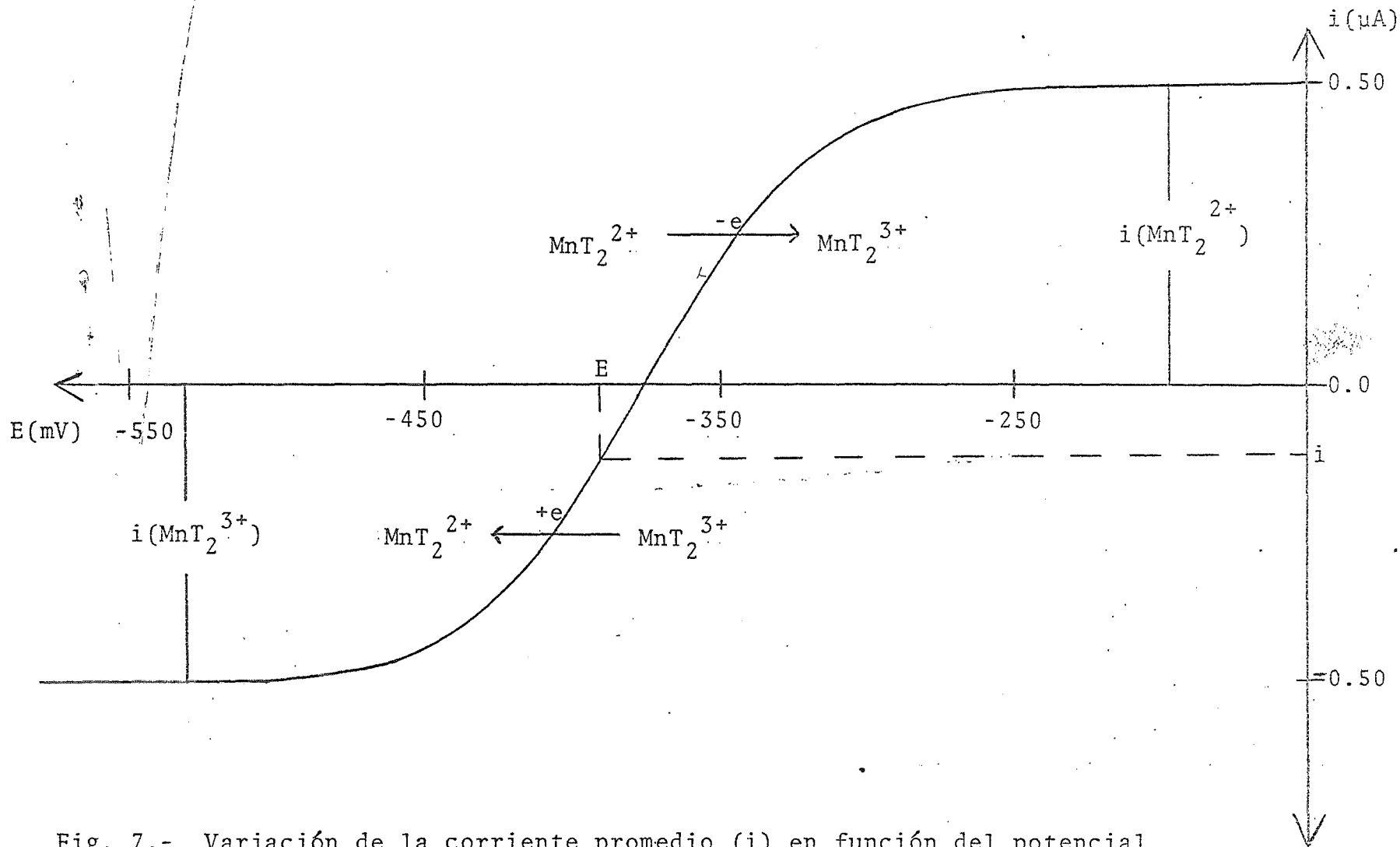


Fig. 7.- Variación de la corriente promedio ( $i$ ) en función del potencial aplicado ( $E$ ) para el sistema Mn (II)/Mn (III) en disolución de NaOH 1.0 M y trietanolamina 0.01 M.

Temperatura= 25°C.

- 4) Determinación de las constantes de difusión de los iones  $MnT_2^{2+}$  y  $MnT_2^{3+}$ ;

La constante de difusión ( $D_0$ ), para un ión dado, puede ser determinada empleando la ecuación de Ilkovic:

$$D_0 = \left[ \frac{k}{607 \cdot n \cdot v^{2/3} \cdot t^{1/6}} \right]^2 \quad (\text{cm}^2/\text{seg}) \quad (\text{II-8})$$

donde  $k$  es el coeficiente de difusión del ion ( $\mu\text{A} \cdot \text{lt} / \text{mmol}$ );  $n$ , el número de electrones intercambiados;  $v$ , velocidad del flujo de mercurio ( $\text{mg}/\text{seg}$ ) y  $t$ , el tiempo de formación de una gota ( $\text{seg}$ ).

La velocidad del flujo de mercurio y el tiempo de goteo se midieron para diferentes composiciones de las mezclas agua-sosa, lo que permitió estudiar la variación de las constantes de difusión en función de la composición.

B.- Realización del trabajo práctico:

1) Material utilizado y preparación de disoluciones:

- Material diverso:

Electroscán 30 (Beckman)

Milivoltmetro electrónico digital S6N (Tacussel)

Electrodo de gota de mercurio con un martillo  
Tacussel MPO

Capilar CNM 20/57 (Tacussel)

Electrodo de referencia de HgO/Hg/NaOH confeccionado en el laboratorio.

Electrodo auxiliar (alambre de platino)

Celda con chaqueta para termostato con baño de circulación de agua. El interior de dicha celda estaba recubierto de teflón.

Agitador magnético 6298 (Tacussel)

Baño termostático (colora)

Balanza analítica H54 AR (Mettler)

Microjeringa de 0.25 ml (Glenco)

Tanque de hidrógeno con manómetro (Infra)

Manguera de hule para conexiones.



- Reactivos

Hidróxido de sodio R.A. (Productos químicos Monterrey)

Sulfato de manganeso (II) monohidratado (Merck)

Oxido mercúrico R.A. (Mallinckrodt)

Mercurio metálico puro (lavado con solución de  $\text{HNO}_3$  al 10 %)

Trietanolamina U.S.P.

Biftalato de potasio R. A. (Merck)

Fenolftaleína R. A. (Merck)

Agua desionizada.

- Preparación de disoluciones:

Sulfato manganoso.- En un matraz volumétrico de un litro, se disuelven 6.91 gr de  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (P.M.= 169.01 gr/mol) en 950 ml de disolución de ácido nítrico de concentración  $1.5 \times 10^{-2}$  molar y se completa hasta el volumen con agua desionizada ([ $\text{Mn}^{2+}$ ] = 0.041 molar).

Electrolito soporte.- Las disoluciones usadas son lo suficientemente iónicas para no requerir la adición de una sal adicional. Por tanto, se utilizaron como electrolito soporte las disoluciones de NaOH de concentración variable que contienen, además, 1.49 gr de trietanolamina por cada litro de disolución.

Para su preparación, se disuelven cantidades de NaOH ligeramente superiores a las necesarias para preparar un litro de disolución en la concentración deseada; se añade la trietanolamina y se completa hasta un volumen de un litro con agua desionizada.

Para conocer la concentración de las disoluciones, así preparadas, se utiliza cada una de ellas como valorante de una alícuota de 10 ml de biftalato de potasio 0,100 molar (usando fenolftaleína como indicador)

Electrodo de referencia, Con 10 mg de óxido mercuríco y 0,5 ml de mercurio puro se prepara una mezcla que se deposita dentro del electrodo, de referencia (Figura 8) en el que se adiciona, además, solución de NaOH de concentración igual a la utilizada como electrolito soporte (pero sin trietanolamina).

Para impedir la mezcla de las disoluciones contenidas en el electrodo de referencia y en la celda, se recomienda que cuando el electrodo esté sumergido dentro de la celda, los niveles de la disolución de hidróxido de sodio dentro y fuera del electrodo sean iguales. No se requirió tomar estas precauciones cuando se utilizaron concentraciones de hidróxido de sodio superiores a 4 molar; en este caso, las disoluciones son tan viscosas que no se observó, durante el experimento

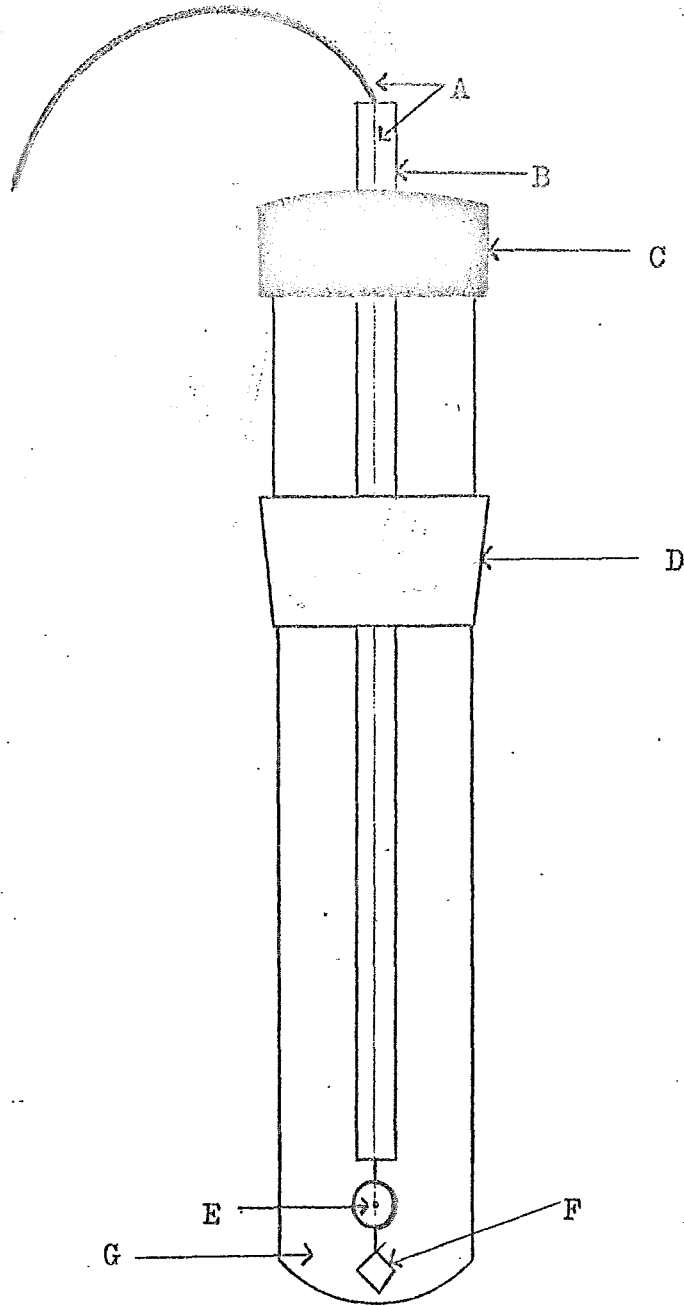


Fig. 8.- Electrodo de referencia.- A) alambre de cobre, B) tubo de vidrio (cerrado en la parte de abajo), C) tapón con rosca, D) vidrio esmerilado, E) contacto de asbesto, F) alambre de platino, G) depósito de vidrio donde se coloca la mezcla de  $\text{HgO}/\text{Hg}/\text{Na}^+$  ( x molal)

to, ningún flujo de la disolución del electrodo a la celda polarográfica.

## 2) Técnica experimental:

Las figuras (9) y (10) representan, en forma detallada, la celda polarográfica utilizada y su conexión con el resto del equipo.

Una vez armada la celda polarográfica y conectados los electrodos al resto del equipo, en la forma mostrada en las figuras (9) y (10), se procede a seguir la técnica siguiente:

Se toma una alícuota de 10 ml de electrolito soporte (solución de hidróxido de sodio a una composición dada y trietanolamina 0.01 molar) y se coloca en la celda polarográfica a través del orificio correspondiente al tubo de salida de hidrógeno. Mediante un baño termostático se controla la temperatura del interior de la celda a  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$  y, posteriormente, se burbujea nitrógeno (previamente saturado con agua) en el electrolito soporte. Este burbujeo es indispensable para eliminar el oxígeno disuelto en la disolución y para, además, reducir la velocidad de transformación del ión  $\text{MnT}_2^{2+}$  a ión  $\text{MnT}_2^{3+}$ .

Durante el tiempo de burbujeo, se requiere comprobar que la parte interna de la celda está completamente aislada del exterior para prevenir cualquier fuga de hidrógeno que pudiera traer consecuencias peligrosas. Simultáneamente, se pone a funcionar un martillo que

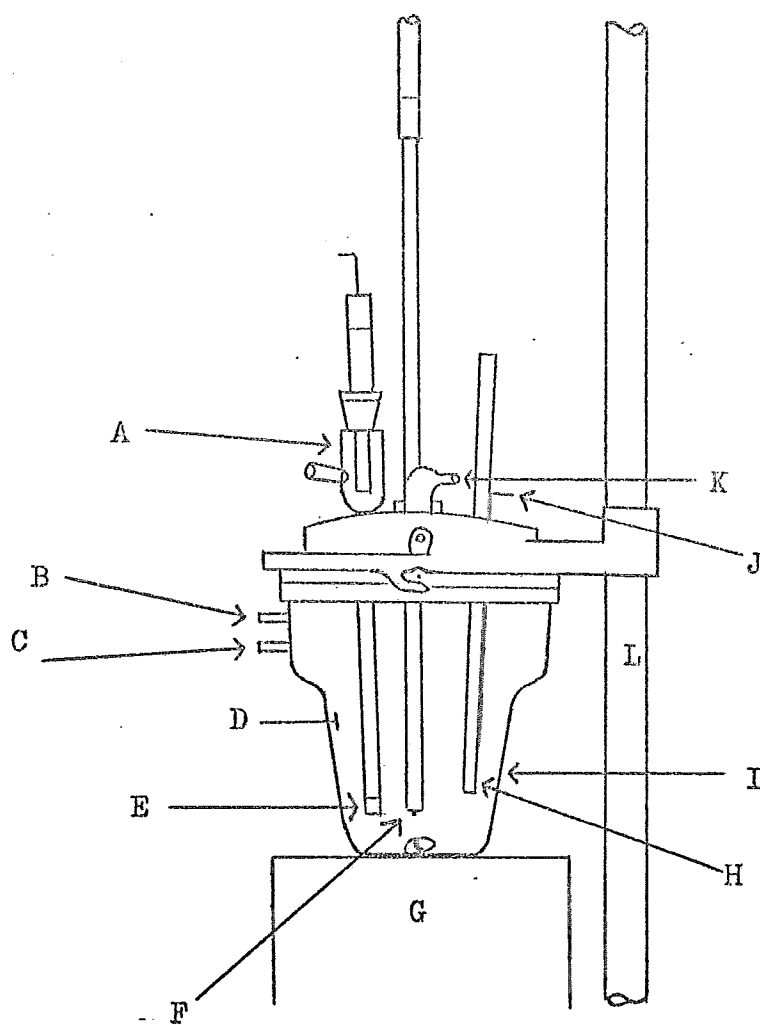


Fig. 9 .- Celda polarográfica.- A) electrodo de referencia, B y C) entrada y salida de agua del baño termostático, D) cubierta de teflón, E) vidrio sinterizado, F) electrodo de gota de mercurio, G) agitador magnético, H) entrada para burbujeo de hidrógeno, I) celda termo estable, J) electrodo auxiliar (alambre de platino) K) salida de hidrógeno, L) barra soporte.

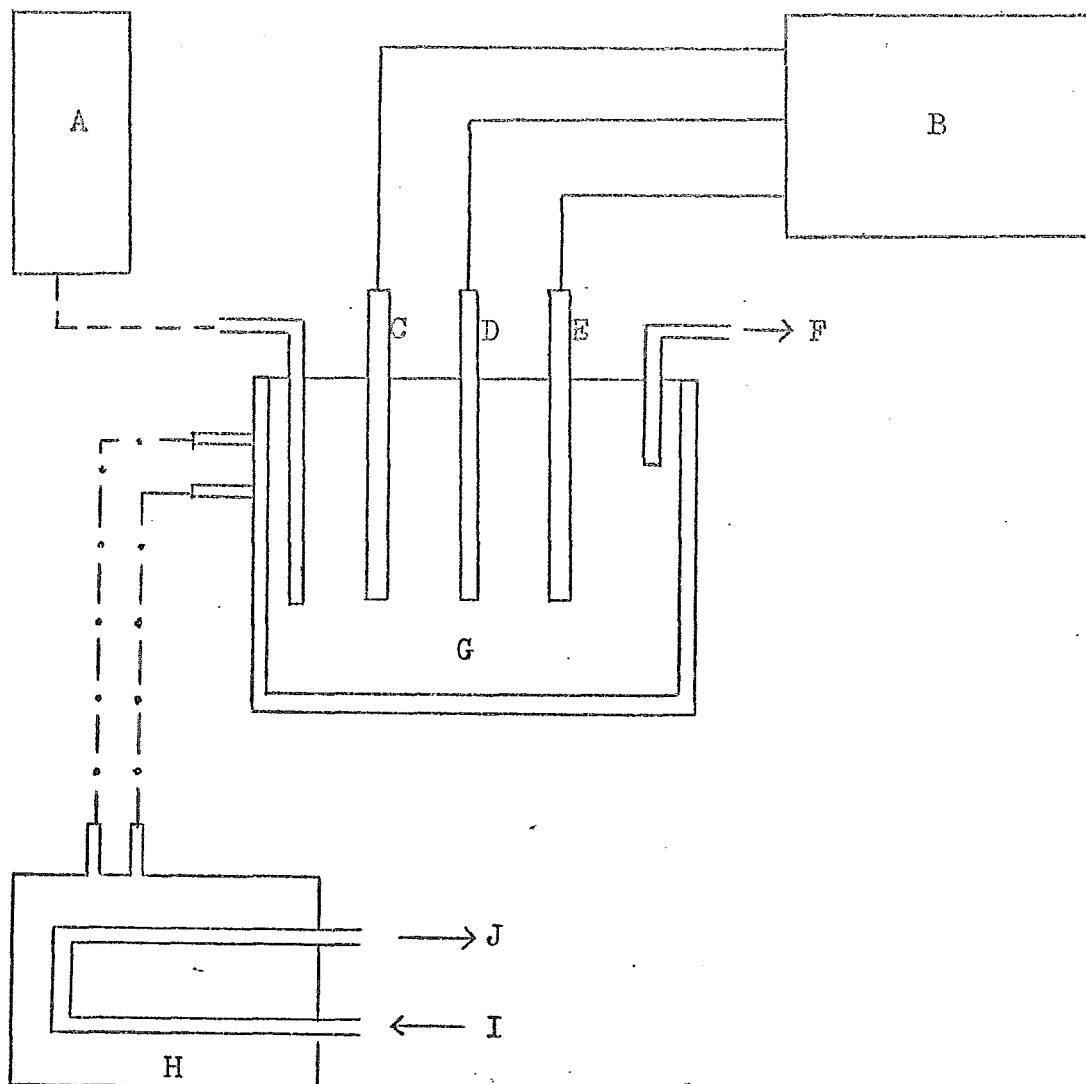


Fig.10.- Diagrama de conexión del equipo utilizado.-  
 A) tanque con hidrógeno, B) polarógrafo, C) electrodo auxiliar, D) electrodo de gota de mercurio, E) electrodo de referencia, F) salida del hidrógeno al exterior, G) celda termostable, H) baño termostático, I y J) entrada y salida de agua  
 conexiones:  
 ————— alambre eléctrico.  
 - - - - - manguera para el hidrógeno.  
 . . . . . manguera para el agua.

golpea al capilar del microelectrodo de gota de mercurio, con una periodicidad de un golpe por segundo. Dicho capilar debe estar situado en forma perfectamente perpendicular con respecto a la base de la celda para que, tanto la masa como el tiempo de vida de la gota, permanezcan constantes durante el experimento; de esta manera, se logra mantener los valores de los coeficientes de difusión ( $k(\text{MnT}_2^{2+})$  y  $k(\text{MnT}_2^{3+})$ ) constantes durante el trazo de un polarograma.

Después de haber burbujeado el hidrógeno durante 20 minutos, se cierra la llave del tubo de burbujeo y del electrolito soporte. En estas condiciones se efectúa, con una velocidad de 50 mv/minuto, un barrido de potencial en el intervalo comprendido entre -100 y -700 mv que permite obtener la corriente residual. Es importante señalar que la solubilidad del oxígeno en el electrolito soporte disminuye a medida que aumenta la concentración de hidróxido de sodio; de esta manera, cuando  $[\text{NaOH}] = 25$  moles/Kg, la solubilidad del oxígeno es tan pequeña que la corriente residual es la misma, antes y después del burbujeo del hidrógeno.

Por otra parte, y mientras se traza el polarograma de la corriente residual, se coloca en un tubo de ensaye la solución de  $\text{Mn}^{2+}$  y se burbujea con hidrógeno saturado de agua, durante 10 minutos; en esta forma se elimina el oxígeno disuelto y se impide la oxidación del ión Mn (II) en Mn (III) cuando sea adicionado al electrolito.

Una vez concluido el trazo de la corriente residual se toman, con la ayuda de una microjeringa, alícuotas de la solución de ión  $Mn^{2+}$  que se adicionan dentro de la celda estudiada; la solución se agita y se mantiene la atmósfera de hidrógeno. En este momento se aplica, entre los electrodos, una diferencia de potencial que corresponda a la meseta de la corriente de difusión debida a la oxidación del ión  $MnT_2^{2+}$  (aprox. 200 mV).

Se observa que, al agitar la solución, la corriente de microelectrólisis aumenta gradualmente, hasta llegar un momento en que se mantiene constante durante un lapso aproximado de 30 segundos y, pasados éstos, disminuye lentamente.

El aumento de la corriente se debe a que el ión  $Mn^{2+}$  inyectado no se disuelve inmediatamente porque, posiblemente, reacciona con los iones  $OH^-$  del electrolito soporte y forma un precipitado que se redisuelve durante la agitación formando el complejo  $MnT_2^{2+}$ . Una vez disuelto totalmente el Mn (II) en el electrolito, el ión  $MnT_2^{2+}$  es oxidado por las trazas de oxígeno (que seguramente provienen de impurezas en el tanque de hidrógeno) y se transforma en ión  $MnT_2^{3+}$ ; ésto trae como consecuencia la disminución de la corriente en el sistema. Por estas razones, el electrolito se dejará de agitar, una vez disuelto el Mn (II) y antes de que aparezca en cantidad apreciable el ión  $MnT_2^{3+}$ , es decir, cuando la corriente del sistema sea máxima.



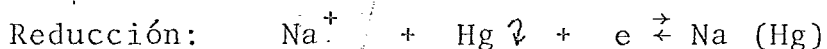
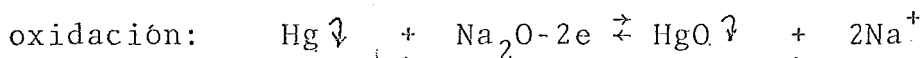
Al dejar de agitar, se aplica entre los electrodos una diferencia de potencial inicial de -100 mV y se lleva a cabo un barrido hacia potenciales más recuadores (hasta alcanzar -700 mV) lo cual permite obtener el polarograma completo del sistema  $\text{MnT}_2^{3+}/\text{MnT}_2^{2+}$ . (Fig. 7)

Al finalizar el barrido se vuelve a fijar una diferencia de potencial tal que corresponda a la corriente de difusión debida a la oxidación del ión  $\text{MnT}_2^{2+}$  (aprox. -200 mV); se agita la solución hasta que dicha corriente disminuya lo suficiente para que, al trazar nuevamente el polarograma, la curva obtenida no coincida con la curva trazada anteriormente.

Cuando la corriente ha disminuido lo suficiente, se suspende la agitación de la solución, se aplica entre los electrodos una diferencia de potencial inicial de -100 mV y se lleva a cabo un barrido de potencial de -100 a -700 mV. Este procedimiento se repite cuantas veces sea necesario hasta obtener al menos seis polarogramas por cada inyección de solución de  $\text{Mn}^{2+}$  en el electrolito soporte.

Una vez obtenido el número deseado de polarograma se procede a investigar la posibilidad de existencia de otras especies de manganeso; para ello determinamos el dominio de electroactividad en el electrolito a fin de tener la seguridad de que, o bien sólo existe el sistema electroactivo  $\text{MnT}_2^{3+}/\text{MnT}_2^{2+}$  ó en el caso de existir otro, que éste no afecte en forma apreciable los resultados experimentales obtenidos. Para lograrlo, -

se procede a hacer un nuevo barrido de potencial en el intervalo aproximado comprendido entre 0.000 a -1.800 volts; el dominio de electroactividad está limitado por las siguientes reacciones:



En el transcurso del trabajo experimental era importante recopilar los valores de las constantes de difusión para conocer la variación de los mismos en función de la composición de las mezclas agua-sosa. Como las constantes de difusión son dependiente de la velocidad del flujo de mercurio, se calculó esta última mediante la técnica siguiente:

El microelectrodo de gota de mercurio se retira de la celda y, con el martillo aún funcionando, se sumerge dentro de un vaso de precipitados de 50 ml que contenga 20 ml de electrolito soporte y que haya sido pesado previamente. En este preciso momento se comienza a medir el tiempo y se retira el capilar de la solución una vez transcurridos exactamente, 3600 segundos; se vuelve a pesar el vaso de precipitados que contiene la solución y el mercurio y se determina la velocidad del flujo de mercurio (v) por medio de la siguiente ecuación:

$$v = (\text{pesada final} - \text{pesada inicial}) / 3600$$

A.- Resultados y conclusiones;

a) Actividad del ion  $\text{Na}^+$ ;

En la Tabla I se presentan los valores de los términos necesarios para determinar el valor de  $\log(a(\text{Na}^+)/a_s(\text{Na}^+))$ , en función de la composición de las mezclas agua-sosa.

Como el estado estandar elegido es una mezcla de composición tal, que la actividad del ion  $\text{Na}^+$  tiene un valor igual a la unidad, para determinar el valor de dicha composición, se hará el siguiente tratamiento:

Se sabe que la actividad de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{OH}^-$  en solución están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$a(\text{Na}^+) = \gamma(\text{Na}^+) [\text{Na}^+]$$

$$a(\text{OH}^-) = \gamma(\text{OH}^-) [\text{OH}^-]$$

Como los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{OH}^-$  provienen de la disociación de la molécula  $\text{NaOH}$ , ambos iones se encuentran en igual concentración, y por tanto:

$$a(\text{Na}^+), a(\text{OH}^-) = \gamma(\text{Na}^+), \gamma(\text{OH}^-) \cdot [\text{NaOH}]^2$$

Además, por definición:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma(\text{Na}^+), \gamma(\text{OH}^-)} \quad \text{y} \quad a_{\pm} = \sqrt{a(\text{Na}^+), a(\text{OH}^-)}$$

TABLA I

CONCENTRACION Mol/Kg	1.0	1.45	2.0	3.9	6.0	8.3	10.6	13.3	17.3	24.3
$p_a(\text{Na}_2\text{O})$	40.3	39.0	38.7	36.9	35.4	33.9	32.5	30.9	28.7	25.8
$E_{1/2}$ (mV)	-375	--	-371	-349	-357	-369	-386	-404	-405	-433
$m$ (mV)	64.9	--	62.1	59.3	61.2	62.2	63.8	65.7	75.2	63.4
$\frac{k_{(\text{MnT}_2^{2+})}}{k_{(\text{MnT}_2^{3+})}}$	1.0	--	0.63	0.27	0.36	0.73	0.33	2.14	1.25	4.1
$\Delta E'$ (mV)	-375	--	-359	-315	-330	-361	-355	-425	-413	-472
$\frac{(\Delta E')_1}{m_1} - \frac{\Delta E'}{m}$	0.0	--	-0.007	-0.46	-0.39	0.03	-0.21	0.70	-0.30	1.67
$\frac{1}{2} \cdot (p_{a_1}(\text{Na}_2\text{O}) - p_a(\text{Na}_2\text{O}))$	0.0	--	0.80	1.70	2.45	3.20	3.90	4.70	5.80	7.25
$\log \frac{a(\text{Na}^+)}{a_s(\text{Na}^+)}$	-0.17	0.0	0.62	1.08	1.89	3.06	3.52	5.23	5.33	8.75

en donde  $\gamma_{\pm}$  y  $a_{\pm}$  son, el coeficiente de actividad medio y la actividad media, respectivamente.

En las soluciones de baja concentración,  $a(\text{Na}^+) \approx a(\text{OH}^-)$ ; por tanto, la ecuación anterior se puede escribir:

$$a(\text{Na}^+) = a_{\pm} = \gamma_{\pm}[\text{NaOH}]$$

Por medio de esta ecuación y utilizando los valores de  $\gamma_{\pm}$  determinados por Robinson y Stokes,<sup>13</sup> se representó gráficamente  $a_{\pm}$  en función de la composición de la mezcla (moles/Kg) (Figura 11) y por interpolación de la gráfica obtenida se encontró que la concentración de la mezcla en el estado estandar es igual a 1,45 mol/Kg.

Como a ninguna de las disoluciones, preparadas para llevar a cabo los experimentos le corresponde el valor de composición arriba citado, se determinó la actividad del ion  $\text{Na}^+$ , para una composición dada, con respecto a la actividad del ion  $\text{Na}^+$  de la disolución de composición igual a 1,0 moles/Kg y, posteriormente se determinó el valor de  $\log(a(\text{Na}^+)/a_s(\text{Na}^+))$  utilizando la siguiente ecuación:

$$\log \frac{a(\text{Na}^+)}{a_s(\text{Na}^+)} = \log \frac{a(\text{Na}^+)}{a_1(\text{Na}^+)} + \log \frac{a_1(\text{Na}^+)}{a_s(\text{Na}^+)}$$

donde  $a_1(\text{Na}^+) = \gamma_1_{\pm}$  y  $a_s(\text{Na}^+) = 1,0$

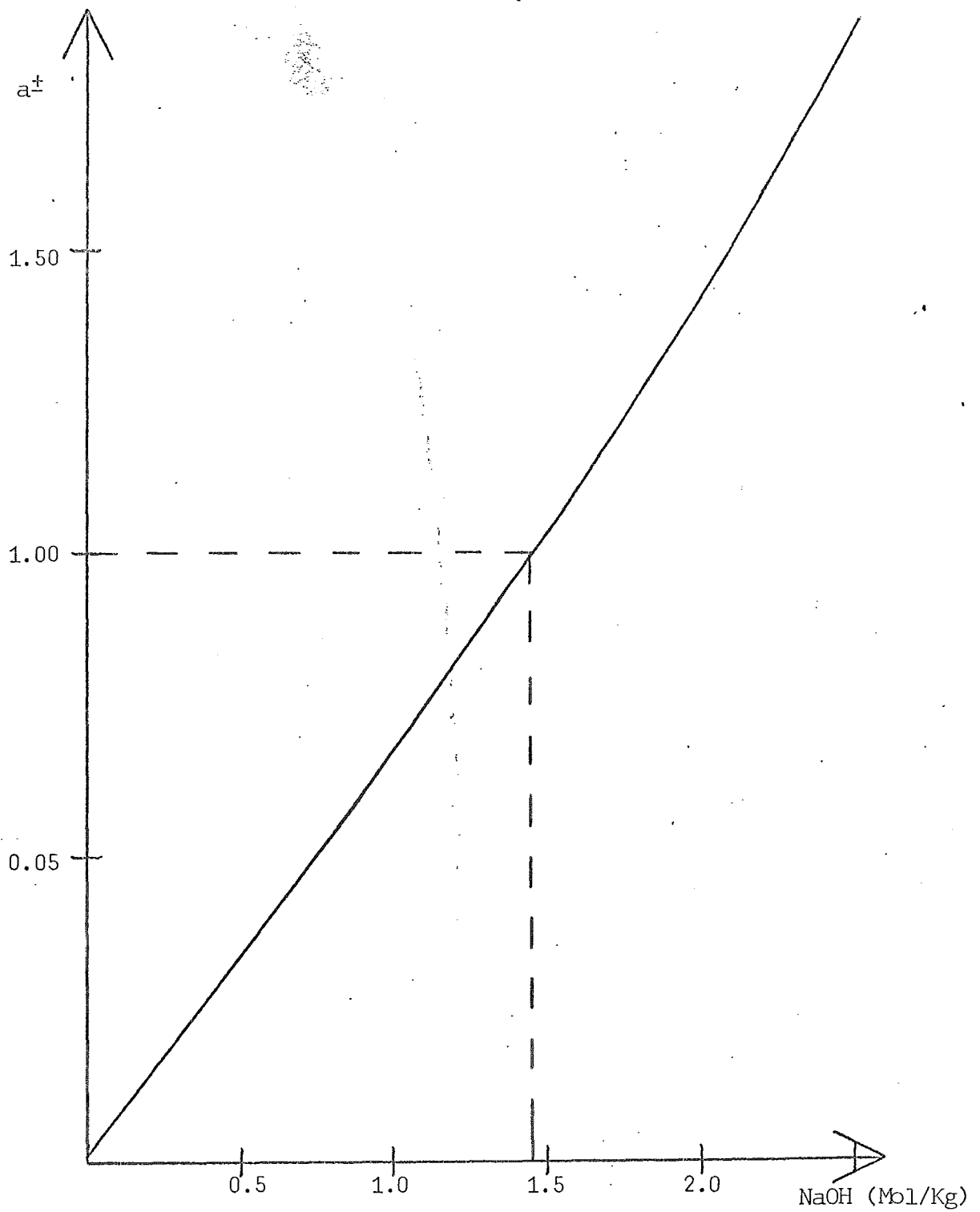


Fig.11 .- Variación de la actividad media del hidróxido de sodio ( $a_{\pm}$ ) en función de su concentración.  
Temp. = 25°C.

por tanto:

$$\log \frac{a(\text{Na}^+)}{a_s(\text{Na}^+)} = \log \frac{a(\text{Na}^+)}{a_1(\text{Na}^+)} + \log \gamma_1^\pm \quad (\text{III-1})$$

De la figura II se deduce que  $\gamma_1^\pm$  tiene un valor de 0,667, cuando la composición de la mezcla es igual a 1,0 mol/Kg.

Para determinar el valor del término  $\log(a(\text{Na}^+)/a_1(\text{Na}^+))$  requerido (III-1), utilizaremos la siguiente ecuación, que fue definida con anterioridad:

$$\log \frac{a(\text{Na}^+)}{a_1(\text{Na}^+)} = \frac{\Delta E_1' - \Delta E'}{m} + 1/2 (p_{a_1}(\text{Na}_2\text{O}) - p_a(\text{Na}_2\text{O})) \quad (\text{III-2})$$

en donde los términos  $(\Delta E_1' - \Delta E')/m$  y  $1/2(p_{a_1}(\text{Na}_2\text{O}) - p_a(\text{Na}_2\text{O}))$  ya han sido determinados.

En caso de que el equilibrio redox del sistema  $\text{MnT}_2^{3+}/\text{MnT}_2^{2+}$  fuera totalmente reversible, el valor de  $m$  tendería a 59,1 mV. En el intervalo de composición de las mezclas agua-sosa comprendido entre 1.0 a 24,3 moles/Kg (con excepción de la solución 17,3 moles/Kg), los valores de  $m$  encontrados experimentalmente varían entre 59,3 y 65,7 mV, lo que demuestra que el sistema redox utilizado se acerca bastante a la reversibilidad; no obstante, para la disolución de concentración 17,3 moles/Kg, se obtuvo un valor de  $m$  promedio igual a

75.2 mV. Dicho valor indica que el sistema  $MnT_2^{3+}/MnT_2^{2+}$  se aleja de la reversibilidad y que la ecuación de Nernst no puede ser aplicada. Sin embargo, no existe una razón lógica que justifique dicha desviación (ya que tanto para valores de concentración superiores e inferiores a 17.3 moles/Kg, el valor de  $m$  nunca es superior a 65.7 mV) y, por tanto, se decidió no considerar el valor de  $m$  obtenido en este caso.

Como los valores de  $\Delta E'$  determinados experimentalmente tienen valores de  $m$  diferentes, se efectuó la siguiente corrección a la ecuación (III-2):

$$\log \frac{a(Na^+)}{a_1(Na^+)} = \frac{\Delta E'_1}{m_1} - \frac{\Delta E'}{m} + 1/2 (pa_1(Na_2O) - pa(Na_2O)) \quad (III-3)$$

Sumando las ecuaciones (III-1) y (III-3) se obtiene:

$$\log \frac{a(Na^+)}{a_s(Na^+)} = \frac{\Delta E'_1}{m_1} - \frac{\Delta E'}{m} + 1/2 (pa_1(Na_2O) - pa(Na_2O)) +$$

$$\log \gamma_1^+ \quad (III-4)$$

Esta ecuación se ha utilizado para representar gráficamente, en la Figura 12, la variación del término  $\log (a(Na^+)/a_s(Na^+))$  en función de la composición de sosa en la mezcla (con eliminación del término III-5:

$(\Delta E'_1/m_1) - (\Delta E'/m)$  (curva b) y sin eliminación de dicho término (curva a)).



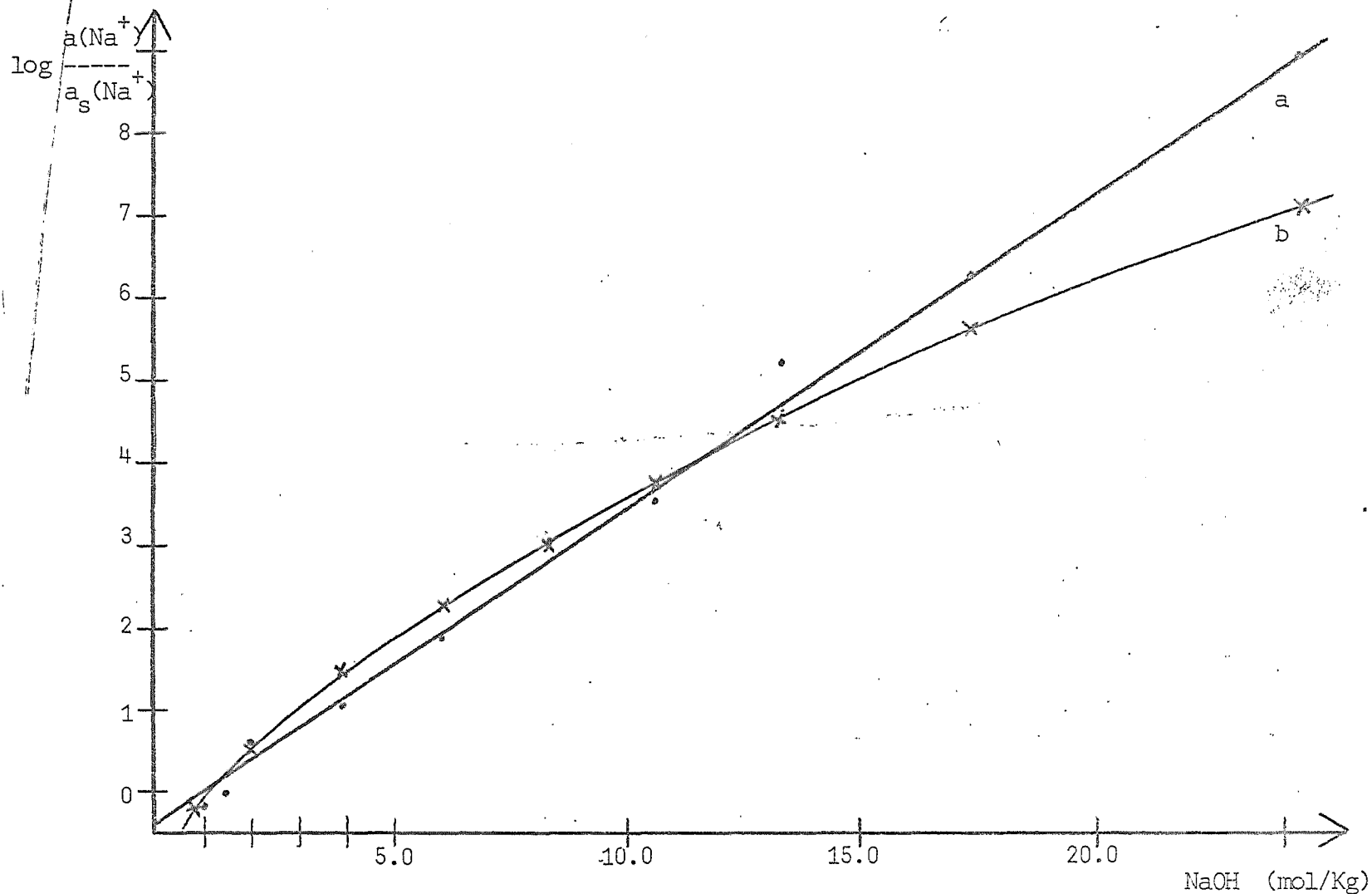


Fig.12.- Variación de  $\log \left( \frac{a(\text{Na}^+)}{a_s(\text{Na}^+)} \right)$  en función de la concentración de hidróxido de sodio en la mezcla (mol/Kg). Temp. = 25°C.

Puede observarse que, cuando la composición de sosa en la mezcla es baja, la magnitud de (III-5) es pequeña con respecto a la del término (III-6):  $1/2 (pa_1 (Na_2O) - pa(Na_2O))$ ; sin embargo, conforme aumenta dicha composición, aumenta también el término (III-5). Seguramente este aumento se debe a que, para valores de composición superiores a 13 moles/Kg, aparece en los polarogramas una segunda onda de reducción que demuestra que a partir de esa composición aparece un nuevo complejo de Mn (III), cuya concentración es pequeña pero no despreciable; por tanto, la concentración total de manganeso es la suma de tres términos:

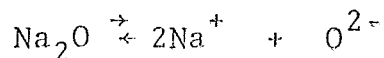
$$[Mn]_{total} = [MnT_2^{2+}] + [MnT_2^{3+}] + [Mn^{III}]$$

en donde  $[Mn^{III}]$  representa la concentración de la nueva especie de manganeso (III) que aparece a concentraciones altas de sosa. Como al hacer la determinación de la relación  $k(MnT_2^{2+})/k(MnT_2^{3+})$  se despreció  $[Mn^{III}]$ , el error en el valor de la relación aumenta y, como consecuencia, el de (III-5) aumenta también.

El hecho de que el valor de (III-5) sea pequeño con respecto al de (III-6) en las soluciones de baja concentración de sosa (1.0 a 10 moles/Kg), sirve de apoyo a la hipótesis que se hizo para establecer las ecuaciones (I-14) y (III-3); dicha hipótesis señala que el potencial normal del sistema redox indicador ( $E_b^0$ ) permanece constante al variar la composición de la mezcla.

Para demostrarlo se hará el siguiente razonamiento:

Si se tiene el equilibrio siguiente:



Anteriormente se demostró que la actividad del ion  $\text{O}^{2-}$  está dada por la ecuación:

$$\log \frac{a(\text{O}^{2-})}{a_s(\text{O}^{2-})} = \log \frac{a(\text{Na}_2\text{O})}{a_s(\text{Na}_2\text{O})} - 2 \log \frac{a(\text{Na}^+)}{a_s(\text{Na}^+)}$$

o bien, al despejar el término  $\log (a(\text{Na}^+)/a_s(\text{Na}^+))$  se tiene:

$$\log \frac{a(\text{Na}^+)}{a_s(\text{Na}^+)} = -1/2 \log \frac{a(\text{O}^{2-})}{a_s(\text{O}^{2-})} + 1/2 (\log a_s(\text{Na}_2\text{O}) - \log a(\text{Na}_2\text{O})) \quad (\text{III-7}),$$

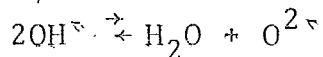
si se comparan las ecuaciones (III-4) y (III-7) se observa que:

$$\frac{\Delta E'_s}{m_s} - \frac{\Delta E'}{m} = -1/2 \log \frac{a(\text{O}^{2-})}{a_s(\text{O}^{2-})}$$

Esta igualdad muestra que la actividad del ion  $\text{O}^{2-}$  permanece casi constante al variar la composición de la mezcla.

Se puede demostrar, en forma cualitativa, que la

concentración del ion  $O^{2-}$  no debe variar mucho con la composición de la mezcla. Para esto se utiliza el siguiente equilibrio:



y al aplicar la ley de acción de masas, se tiene:

$$K = \frac{a(O^{2-}) \cdot p(H_2O)}{a^2(OH^-)}$$

que se puede escribir:

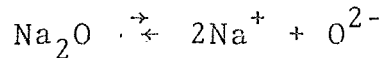
$$pO^{2-} = pK + \log \frac{p(H_2O)}{a^2(OH^-)}$$

Al aplicar el concepto de oxoacidobasicidad de Lux y Flood, se tiene que el ión  $OH^-$  es una oxobase y la molécula  $H_2O$  un oxoácido que pueden, respectivamente, donar y aceptar a la partícula  $O^{2-}$ . Como ambas especies se encuentran en concentraciones altas, no debe observarse gran variación de la actividad del ión  $O^{2-}$  porque la solución está 'tamponada' en este ión. Esta consideración coincide con la observada experimentalmente al determinar la actividad de este ión, y, por tanto, es válida la hipótesis extratermodinámica que se hizo acerca del potencial normal ( $E_b^\circ$ ).

2) Actividades de los iones  $O^{2-}$ ,  $OH^-$  y  $H^+$ :

El conocimiento de la actividad del ion  $Na^+$  permite obtener la de los iones  $O^{2-}$ ,  $OH^-$  y  $H^+$ .

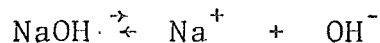
En efecto, si se considera el equilibrio:



se puede escribir la siguiente igualdad:

$$\log \frac{a(O^{2-})}{a_s(O^{2-})} = (p_{a_s}(Na_2O) - pa(Na_2O)) - 2 \log \frac{a(Na^+)}{a_s(Na^+)} \quad (III-8)$$

De la misma manera, la consideración del equilibrio:

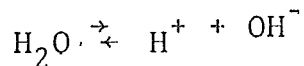


permite escribir:

$$pOH = -\log \frac{a(OH^-)}{a_s(OH^-)} = \log \frac{a(Na^+)}{a_s(Na^+)} + (p_{a_s}(Na_2O) - pa(Na_2O)) \quad (III-9)$$

El estado estandar adoptado es el mismo que para el ion  $Na^+$ , es decir, una solución de NaOH de concentración 1.45 mol/Kg.

Se puede también determinar el pH de la mezcla si se considera el equilibrio siguiente:



que permite escribir:

$$pH = -\log a(H^+) = 14 - pOH + \log \frac{p(H_2O)}{p_s(H_2O)} \quad (III-10)$$

El estado estandar, para el ion  $H^+$ , es el de una solución de ácido fuerte en una concentración tal, que su actividad sea igual a la unidad.

Las expresiones (III-8), (III-9) y (III-10) permiten calcular los valores de  $\log(a(O^{2-})/a_s(O^{2-}))$ , pOH y pH a partir de la presión de vapor de agua en la mezcla y de las actividades del ion  $Na^+$  y las partículas  $Na_2O$  y NaOH. Estos valores se encuentran en la Tabla II,

La figura 13 presenta la variación de estas magnitudes en función de la composición de sosa.

### 3) Constantes de difusión.

Por medio de la ecuación de Ilkovic (II-8) y con los resultados obtenidos en los experimentos anteriores, es posible calcular las constantes de difusión ( $D_0$ ) de los iones  $MnT_2^{2+}$  y  $MnT_2^{3+}$ ; en la Tabla III se dan los valores encontrados. Es evidente que la constante de difusión de ambos iones debe disminuir conforme aumenta la composición de sosa en la mezcla, ya que, al aumentar ésta, aumenta también la viscosidad ( $\eta$ ) de la disolución; ésto trae como consecuencia que disminuya la velocidad de difusión de los iones y, por tanto, la corriente de difusión.

TABLA II

Concentración (Mol/Kg)	1.0	2.0	3.9	6.0	8.3	10.6	13.3	17.3	24.3
$\log \frac{a(O^{2-})}{a_s(O^{2-})}$	-0.96	-0.96	0.0	-0.16	-1.00	-0.52	-2.32	2.07	4.28
pOH	0.87	0.29	-0.15	-0.12	0.33	0.11	1.13	1.20	2.42
pH	13.15	13.74	14.21	14.24	13.87	14.22	13.38	13.54	12.83

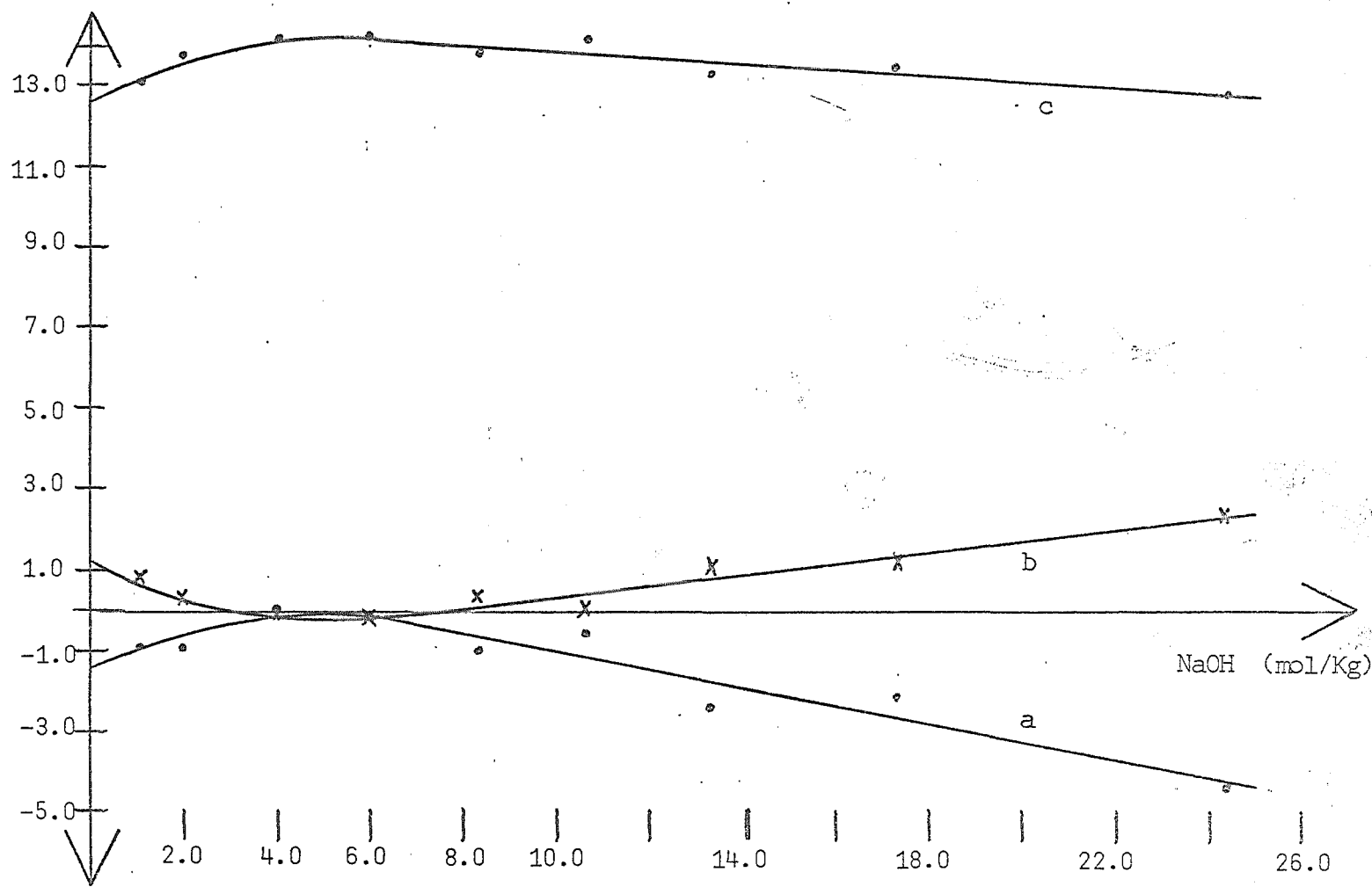


Fig.13 .- Variación de  $\log(a(O^{2-})/a_S(O^{2-}))$  (a) ,pOH (b) y pH (c) en función de la concentración de hidróxido de sodio en la mezcla. Temp. = 25°C.



TABLA III

CONCENTRACION mol/Kg	1.0	2.0	3.9	6.0	8.3	10.6	13.3	17.3	24.3
Velocidad del flujo de mer- curio (mg/seg)	0.892	0.910	0.815	0.840	0.782	1.648	0.785	1.170	0.829
$k_{(MnT_2^{2+})}$ ( $10^{-3}$ ) (amp-lt/mol)	1.47	0.75	0.26	0.28	0.42	0.35	0.28	0.38	0.25
$k_{(MnT_2^{3+})}$ ( $10^{-3}$ ) (amp-lt/mol)	1.47	1.20	0.98	0.76	0.57	1.06	0.12	0.30	0.06
$D_{(MnT_2^{2+})}^{\circ}$ ( $10^{-6}$ ) ( $cm^2/seg$ )	6.83	1.73	0.24	0.27	0.66	0.17	0.29	0.32	0.22
$D_{(MnT_2^{3+})}^{\circ}$ ( $10^{-6}$ ) ( $cm^2/seg$ )	6.83	4.43	3.42	1.98	1.22	1.57	0.05	0.20	0.01

Cuando las especies electroactivas no cambian de estructura y tienen un tamaño grande comparado con el tamaño de las moléculas del disolvente, la relación de Stokes-Einstein predice que la constante de difusión de dichas especies debe variar en forma inversamente proporcional a la viscosidad del medio; ésto es,

$$\sqrt{D_0 \eta} = \text{cte.}$$

La Figura 14 representa la variación de la viscosidad de la mezcla<sup>14</sup> en función de su composición.

En la Tabla IV es posible observar que el valor del término  $\sqrt{D_0 \eta}$  no permanece constante al variar la composición de la mezcla porque el error en la determinación de la constante de difusión es muy grande.

Algunas de las fuentes de error ya han sido comentadas anteriormente. A continuación se explicará otra importante causa de error.

Para éllo se utilizará la ecuación que fue ya definida con anterioridad:

$$i(\text{MnT}_2^{2+}) = \frac{k(\text{MnT}_2^{2+})}{k(\text{MnT}_2^{3+})} i(\text{MnT}_2^{3+}) + k(\text{MnT}_2^{2+}) / \text{Mn} / \text{total}$$

En esta ecuación se puede observar que la exactitud del valor de  $k(\text{MnT}_2^{2+})$  depende de la precisión en el valor de la concentración total de manganeso en solución.

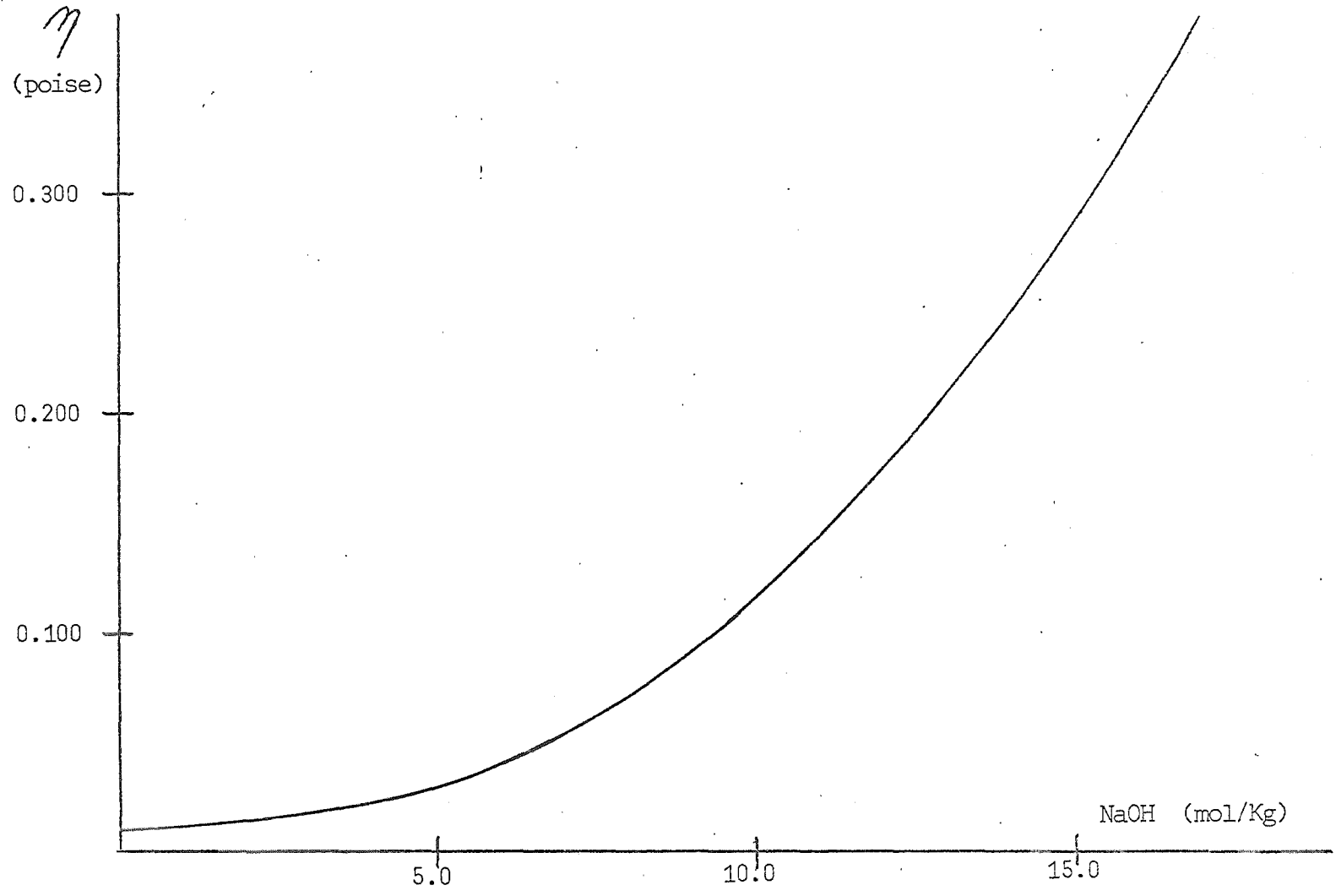


Fig.14 .- Variación de la viscosidad absoluta ( $\eta$ ) de las mezclas agua-sosa en función de la composición de NaOH.

TABLA IV

CONCENTRACION (mol/Kg)	$\eta$ (Poise)	$\sqrt{\eta}$	$\sqrt{D^{\circ} \text{MnT}_2^{3+}}$	$\sqrt{D^{\circ} \text{MnT}_2^{2+}}$	$\sqrt{\eta \cdot D^{\circ} \text{MnT}_2^{2+}}$	$\sqrt{\eta \cdot D^{\circ} \text{MnT}_2}$
1.0	0.012	0.110	2.61	2.61	0.29	0.29
2.0	0.015	0.122	1.73	2.10	0.21	0.26
3.9	0.025	0.158	0.49	1.85	0.08	0.29
6.0	0.043	0.207	0.52	1.41	0.11	0.29
8.3	0.078	0.279	0.81	1.10	0.23	0.31
10.6	0.133	0.365	0.41	1.25	0.15	0.46
13.3	0.225	0.474	0.54	0.22	0.26	0.10
17.3						

Si se considera que la solución de  $Mn^{2+}$  fue adicionada a la mezcla agua-sosa, con volúmenes que variaron entre 0,05 y 0.25 ml, y que estas adiciones fueron efectuadas por medio de una microjeringa se comprende que el error cometido es grande. Afortunadamente, la relación  $k(MnT_2^{2+})/k(MnT_2^{3+})$  no depende de la concentración total de manganeso en solución y, por tanto, este error no afecta al valor de la actividad del ion  $Na^+$  cuya determinación fué el objetivo de este trabajo.

Para determinar el límite de confianza de los valores obtenidos relativos al del término  $\sqrt{D_0 \eta}$ , se hizo un tratamiento estadístico (Tabla V) y se obtuvo un 99% de probabilidad de que los valores se encuentren dentro de los intervalos siguientes:

$$0,08 < \sqrt{D_0(MnT_2^{2+}) \cdot \eta} < 0,30$$

$$0,14 < \sqrt{D_0(MnT_2^{3+}) \cdot \eta} < 0,44$$

en donde puede observarse que, en efecto, el error en la determinación del valor de la constante de difusión es muy grande,

TABLA V

Determinación del límite de confianza:

$$X_{II} = \sqrt{\eta \cdot D^{\circ} \text{MnT}_2^{2+}}$$

$$X_{III} = \sqrt{\eta \cdot D^{\circ} \text{MnT}_2^{3+}}$$

1)  $\bar{X}_{II} = 1.33/7 = 0.19$

$\bar{X}_{III} = 2.00/7 = 0.29$

2) Concentración:

(mol/Kg)

$(X_{II} - \bar{X}_{II})^2$

$(X_{III} - \bar{X}_{III})^2$

1.0

0.0100

0.0000

2.0

0.0004

0.0009

3.9

0.0121

0.0000

6.0

0.0064

0.0000

8.3

0.0016

0.0004

10.6

0.0016

0.0289

13.3

0.0049

0.0361

3)  $\Sigma(X_{II} - \bar{X}_{II})^2 = 0.0370$

$\Sigma(X_{III} - \bar{X}_{III})^2 = 0.0663$

4) Varianza  $(S^2) = \Sigma(X - \bar{X})^2 / n - 1$

$S^2 = 0.0370 / 6 = 0.0062$

$S^2 = 0.0663 / 6 = 0.0111$

5) Desviación estandar  $(S) = \sqrt{S^2}$

$S = 0.08$

$S = 0.11$

6) Límite de confianza (99%)

$LC = \bar{X}_{II} \pm 3.71s / \sqrt{7}$

$LC = \bar{X}_{III} \pm 3.71s / \sqrt{7}$

$LC = 0.19 \pm 0.11$

$LC = 0.29 \pm 0.15$

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Tremillon, B. et Doisneau, G.R., Journal de Chimie Physique, 71, 10, 1379-87 (1974).
- 2.- Lux, H., Z. Elektrochem., 45, 303 (1939).
- 3.- Flood, J., and Forland, T., Acta Chem. Scand., 1, 592 (1947).
- 4.- Langés, Hand book of chemistry, 11<sup>o</sup> ed. Mc Graw-Hill.
- 5.- International Critical Tables, Mc Graw-Hill, New York (1933).
- 6.- Ives, D.J.G. and Janz, G. D., Reference electrode theory and Practice. Ed. Academic Press, New York (1969).
- 7.- Issa, I.M., Issa, R.M., Hewaidy, I.F. and Omar E.E., Analytica Chimica Acta, 17, 434-9 (1957).
- 8.- Pleskov, V.A., Usp. Khim., 16, 254 (1947)
- 9.- Strehlow. H. et Coll., Z. Elektrochem., 64, 483 (1960)  
Strehlow H. et Coll., Z. physik. Chem., N.F., 30, 141.
- 10.- Nightingale, E.R. Jr., Analytical Chemistry, 31, 1, 146-8 (1959).

- 11.- Nightingale, E.R., Jr., Wilcox, G.W. and Zielinski, A.D., Analytical Chemistry, 32, 6, 625-8 (1960).
- 12.- Nelson, I.V. and Iwamoto, R.T., Analytical Chemistry, 33, 1795 (1961).
- 13.- Robinson and Stokes., Electrolite Solutions, 2o. ed. Academic Press, New York (1959).
- 14.- C.R.C., Handbook of Chemistry and Physics. 59<sup>th</sup> ed. C.R.C. Press, Inc. (1978-1979).

