

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DIAGRAMAS POTENCIAL - BASICIDAD DEL VANADIO EN  
MEDIOS BASICOS Y SUS APLICACIONES



T E S I S

EXAMENES PROPEDAGÓGICOS  
FAC. DE QUIMICA

que para obtener el título de:

Q U I M I C O

presenta :

Miguel Angel López Escobar

México, 1983



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

## S U M A R I O

Capítulo 1	Introducción
Capítulo 2	Parte teórica
	Conceptos generales
	Calor
	Entropía
	Energía libre
	Constante de equilibrio
	Escala de basicidad
	Dominio de electro actividad
Capítulo 3	Desarrollo del trabajo
Capítulo 4	Resultados e interpretación de los mismos
Capítulo 5	Conclusiones
Apendice	
Bibliografía	

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

Los diagramas de equilibrio potencial-basicidad permiten relacionar de una manera sencilla los potenciales de diferentes sistemas óxido-reductores y ácido-básicas, con la basicidad del medio reaccional en el que estos se encuentran. En esta forma los diagramas indican los diferentes estados de oxidación de un elemento y los cambios que éste sufre bajo la influencia de la basicidad del medio (y por tanto de su composición).

Igualmente los diagramas presentan las zonas de predominio de las diferentes especies y permiten prever las condiciones de preparación de los diversos compuestos.

Por otra parte, la comparación de diagramas de varios elementos - permiten predecir las posibles reacciones químicas entre los diversos compuestos, así como las condiciones de producción de dichas reacciones.

Sin embargo cabe señalar que el empleo de dichos diagramas, está - limitado por la cinética química de las posibles transformaciones ya que los valores representados corresponden al equilibrio y no toman en consideración parámetros cinéticos. No obstante muchos de los diagramas trazados (1 ) a partir de datos termodinámicos concuerdan con las observaciones experimentales y esto se cumple, particularmente, cuando se trabaja a altas temperaturas, ya que en este caso gran parte de las reacciones son reversibles.

Es de particular utilidad, el trazar los diagramas de diversos elementos en las mezclas agua-sosa y agua-potasa, a temperaturas diversas ya que estos constituyen medios reaccionales de gran interés prácticos en todos los dominios de la Química y particularmente en metalurgia.

El tratamiento de un mineral comprende por lo general tres operaciones fundamentales: concentración, elaboración y purificación, - que se realizan comunmente en medios reaccionales muy ácidos o muy básicos, debido a que estos medios ofrecen numerosas ventajas sobre otros (poco inflamables, bajo costo, fácil recuperación, no contaminan, etc.) .

En forma particular los medios muy básicos presentan interes en el área de extracción electroquímica (obtención electroiítica, electrodeposiciones selectivas y purificación) y en el tratamiento de algunos óxidos.

En el caso especial del vanadio la utilización de estos medios -- reaccionales es de particular interes, ya que el vanadio es un metal que se prepara fundamentalmente por procesos termometalúrgicos. Entre los óxidos del vanadio de utilidad industrial se tiene:

- 1)  $V_2O_5$ , obtenido industrialmente por un proceso termometalúrgico.

Este óxido es ligeramente soluble en medios básicos y se utiliza ampliamente como catalizador de oxidación y como, base de catalizador de numerosos procesos industriales tales como fabricación de ácido-sulfúrico, obtención de nagtaleno, anhídrido ftálico, benzaldehido, y numeros procesos petroquímicos.

- 2)  $VO_2$ , se obtiene por un proceso electrotermometalúrgico y que se utiliza como catalizador en el desdoblamiento de alcohol alílico.

- 3)  $V_2O_3$ , que industrialmente puede ser obtenido también por procesos termometalúrgicos. Este óxido es una sustancia refractaria con buenas propiedades para absorver: argon, oxígeno, nitrógeno, amoníaco, monóxido y bioxido de carbono. Además cataliza la descomposición de alcoholes primarios y la deshidrogenación de ciclopentano y ciclopentadieno.

Por lo anteriormente expuesto, independientemente de cualquier otra posible aplicación, era de interes el iniciar el estudio de este elemento en medios básicos, para posteriormente poder aportar algun dato, que pueda ser utilizado en la preparación de algunos de estos compuestos.

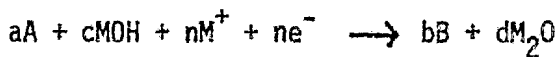
## CAPITULO 2 PARTE TEORICA

- 2.1 Generalidades
- 2.2 Calor
  - 2.2.1 Capacidad calorífica
  - 2.2.2 Capacidad calorífica para sólidos
- 2.3 Entropía
  - 2.3.1 Conceptos generales
  - 2.3.2 Entropía de sólidos, calculo empirico
- 2.4 Energía libre
- 2.5 Constante de equilibrio
- 2.6 Escala de basicidad
- 2.7 Dominio de electroactividad

## PARTE TEORICA

### 2.1 CONCEPTOS GENERALES

De una manera general los equilibrios químicos que tienen lugar en las mezclas agua-hidróxido alcalino, pueden ser representados por la reacción simplificada siguiente:



En una mezcla  $H_2O - MOH$ , de composición definida, el potencial de semipila considerado con respecto a una referencia del electrodo de metal alcalino en el mismo medio estará dado por:

$$E_T = - \frac{\Delta G_f^\circ}{nF} - \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{a_B^b a_{M_2O}^d}{a_A^a a_{MOH}^c} \quad (1)$$

en donde:  $n$  es el número de electrones intercambiados

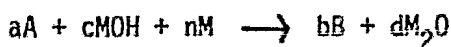
$F$  el faraday

$R$  la constante de los gases

$a$  representa la actividad de las diversas especies químicas

$\Delta G_f^\circ$  es la variación de la energía libre

y, la reacción global de la pila se puede representar por:



En el caso particular de los equilibrios ácido-base, el valor del potencial a una temperatura dada es igual a cero, por tanto:

$$\log \frac{a_{M_2O}^d a_B^b}{a_A^a a_{MOH}^c a_M^n} = - \frac{\Delta G_f^0}{2.3 RT} \quad (2)$$

en donde:  $-\Delta G_f^0 / 2.3 RT$  representa el valor K

La variación de la energía libre estandar de Gibbs, ( $\Delta G_f^0$ ), para cada uno de los equilibrios considerados, está dado por la ecuación:

$$\Delta G_T = \sum_p v_p G_T(p) - \sum_r v_r G_T(r) \quad (3)$$

en donde los índices p y r representan, respectivamente, los productos y los reactivos de la reacción y v los coeficientes estequiométricos de la misma.

Generalmente, los valores de las energías libres estandar a 25°C se encuentran en la literatura y, para otras temperaturas, es posible calcularlas por medio de la ecuación:

$$\Delta G^T = G^{T_1} - S^{T_1} (T_2 - T_1) - T_2 \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (4)$$



En esta forma es posible calcular la energía libre de un compues\_ to no iónico a cualquier temperatura si se conoce, por un lado, - la energía libre a.T<sub>1</sub> y por otro, el valor de la capacidad calo- rífica (Cp) en función de la temperatura.

De lo anterior puede observarse que las ecuaciones 1 y 2 permiten evaluar los equilibrios químicos de óxido reducción y ácido basi- cidad en función de las actividades de M<sub>2</sub>O y de MOH.

Por otra parte, como se demostrará mas adelante, la actividad de MOH depende, también, de la actividad de M<sub>2</sub>O cuyo cologaritmo re- presenta la escala de basicidad.

A continuación se da un breve resúmen de los conceptos teóricos que involucran estos términos.

Cuando la energía se transfiere a un sistema termodinámico, en forma de calor, el sistema experimenta un cambio de estado que puede manifestarse como un aumento o un decremento de temperatura proporcional a la cantidad de calor

$$dq = C dT \quad (5)$$

en donde  $C$  depende de la composición y del estado del sistema y se denomina capacidad calorífica.

Cuando el sistema se encuentra a volumen constante,  $C$  puede ser referida a la variación de la energía interna,  $\Delta U$ , con respecto a la temperatura ( $T$ ), en este caso:

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (6)$$

en donde  $C_v$  es la capacidad calorífica a volumen constante.

De manera análoga, a presión constante, se tiene:

$$C_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p \quad (7)$$

Cuando se considera una reacción química como un sistema termodinámico, la cantidad de calor que se transfiere es  $q$  y depende de la trayectoria; sin embargo, es más práctico utilizar expresiones

de la energía que no dependan del recorrido.

En esta forma es posible identificar la transferencia a volumen constante como:

$$(dq)_V = (\Delta U)_V \quad (8)$$

y a presión constante como:

$$(dq)_P = (\Delta G)_P \quad (9)$$

La entalpía de una sustancia (H) difiere de su energía interna (U) por una cantidad PV; por tanto, H y U están relacionadas por la siguiente expresión:

$$\Delta H = \Delta U + (PV)_P - (PV)_R \quad (10)$$

en donde  $(PV)_P$  representa el producto del volumen por la presión de los productos y  $(PV)_R$  el del volumen por la presión de los reactivos.

En las reacciones que involucran sólidos y líquidos, P y V casi no cambian o varía muy poco. Por tanto:

$$\Delta H_{11q} = \Delta U_{11q} \quad (11)$$

Si se asume que, para elevar un grado de temperatura de un mol de una sustancia, se requiere una cantidad igual a la variación de la entalpía se tiene que:

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = C_p \quad (12)$$

al integrar entre límites ( de dos estados cualesquiera) se obtiene, la expresión:

$$\int_{H_1}^{H_2} d(\Delta H) = \Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (13)$$

la cual es una forma de evaluar H mediante el empleo de expresiones  $C_p$ , en función de la temperatura, que generalmente son de la forma:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^{-2} \quad (14)$$

## 2.2.2 CAPACIDAD CALORIFICA PARA COMPUESTOS NO IONICOS

En general, los coeficientes de las capacidades caloríficas ( $C_p$ ) a, b, c y d, para un gran número de compuestos no iónicos se encuentran en tablas. Sin embargo, en el caso de ciertos compuestos, -- éstos valores no se encuentran disponibles en la literatura y es necesario calcularlos.

Para esto es posible utilizar un método simple dado por Kubaschewski (2), que permite obtener el valor de  $C_p$  de un compuesto a cualquier temperatura dada. El método consiste en suponer que la diferencia entre el  $C_p$  de un compuesto y el de sus elementos permanece constante a cualquier temperatura, siempre y cuando esa temperatura no corresponda a una temperatura de transición de fase.

Para utilizar el método fue necesario, en ocasiones, estimar los valores de las capacidades caloríficas de algunos compuestos a 298° K. Para ello, se utilizó la regla de Dulong - Petitt (DP) que indica que la capacidad calorífica, expresada en calorías, de un compuesto sólido a 298°K es igual a 6.4 veces el número de átomos que constituyen el compuesto.

A continuación se da la secuencia de cálculo para ilustrar el método (un ejemplo numérico se encuentra en el apéndice I):

Supongamos el óxido metálico  $M_nO_m$  cuyo  $C_p$  a 298°K, de acuerdo a DP, es:

$$6.4 (n + m) = C_{p_{M_nO_m}}^{DP} \quad (15)$$

Por otra parte, según la ecuación 14, los valores de  $C_p$  de sus elementos constitutivos están dados por las expresiones:

$$C_{p_M}^T = a_1 + b_1 T + c_1 T^2 + d_1 T^{-2}$$

$$C_{p_{O_2}}^T = a_2 + b_2 T + c_2 T^2 + d_2 T^{-2}$$

en donde :  $C_{p_M}$  y  $C_{p_{O_2}}$  representan el Cp del metal y del oxígeno molecular, respectivamente.

Al considerar una temperatura de 298° K y aplicar el método se obtiene:

$$-C_{p_{M_nO_m}}(DP) + (nC_{p_M}^{298} + m/2 C_{p_{O_2}}^{298}) = \kappa \quad (16a)$$

$$C_{p_{M_nO_m}}^T = na_1 + (m/2)a_2 + \kappa + (nb_1 + (m/2)b_2)T + (nc_1 + (m/2)c_2)T^2 + (nd_1 + (m/2)d_2)T^{-2} \quad (16b)$$

en donde:  $nC_{p_M}^{298}$  y  $(m/2) C_{p_{O_2}}^{298}$  son las capacidades caloríficas del metal y del oxígeno, respectivamente, evaluadas a 298°K y multiplicadas por los coeficientes estequiométricos de la fórmula.

$C_{p_{M_nO_m}}^T$  es una expresión general del Cp para el óxido metálico, en función de la temperatura.

## 2.3 ENTROPIA

### 2.3.1 CONCEPTOS GENERALES

El segundo principio de la termodinámica establece la existencia de una función de estado del sistema S, llamada Entropía, cuyos valores dependen únicamente de los estados inicial y final del sistema y no de la trayectoria recorrida. La expresión diferencial de la entropía es:

$$dS = \frac{dq_r}{T} \quad (17)$$

La entropía puede considerarse como el calor absorbido isotérmicamente en razón a la temperatura; en esta forma, si se considera que el calor específico molar corresponde a un efecto térmico reversible, la cantidad:

$$C_p / T$$

es entonces una expresión de la entropía y es posible obtener una expresión de ésta en función de la variación de la temperatura; así tenemos:

$$s^T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT + s^* \quad (18)$$

De acuerdo con el segundo principio de la termodinámica, a una substancia en un estado determinado y a una temperatura dada, le corresponde un valor único de entropía; por lo tanto, y en forma análoga

a las consideraciones hechas para la entalpía, podemos decir que existe una entropía de reacción (como existe también de formación, de fusión, etc.) tal que :

$$\Delta S_p^T = \int_0^T \frac{C_D}{T} dT + \Delta S^0 \quad (19)$$

en donde:  $S_p^T$  es la entropía del proceso (p), a una temperatura T y  $S^0$  la entropía a 0°K.

Según el tercer postulado de la termodinámica, toda sustancia perfectamente cristalina tiene una entropía igual a cero en el cero absoluto, la relación (19) queda entonces:

$$\Delta S^T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (20)$$

Esta expresión de la 3a. ley de la termodinámica nos lleva al hecho de poder encontrar valores de entropía, para un proceso dado y a una temperatura dada, a partir de medidas de los valores de  $C_p$ .



### 2.3.2 ENTROPIA DE SOLIDOS, CALCULO EMPIRICO

El cálculo de las energías libres requiere conocer los valores de la entropía estandar de formación ( $S_f^0$ ).

Para un buen número de compuestos, estos datos pueden ser encontrados en la literatura; sin embargo, en algunas ocasiones esto no ocurre y por ello fue necesario estimarlos. Para ello Lastimer propone un método (descrito en Kubaschewski /2/ ) que permite estimar valores de  $S_f^0$  a partir de los valores de  $S_f^0$  de los iones constituyentes del compuesto.

El método consiste en multiplicar el valor de  $S$ , correspondiente al catión, por el número de átomos de éste en la molécula y sumarlo al valor que en forma análoga se obtenga para el anión.

En nuestro caso particular todas las especies están formadas por Vanadio y Oxígeno únicamente y sólo se utilizaron los valores de la tabla 1.1 (un ejemplo aparece en el apendice II).

Tabla 1,1      Valores de $S_f^0$ empirico para Vanadio y Oxígeno, en cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> tomado de: Kubaschewski /2/				
VANADIO	OXIGENO			
	Variable según el grado de oxidación del vanadio			
	I+	II+	III+	IV+
10.1	2.4	0.5	0.5	1.0

## 2.4 ENERGIA LIBRE

Cualquier cambio en la naturaleza se debe a una tendencia de los sistemas para alcanzar condiciones de "máxima estabilidad" (equilibrio), desarrollando una cantidad de trabajo, el trabajo se efectúa cuando el sistema se le proporcionan los medios para alcanzar dichas condiciones. Así para cada proceso hay una "cantidad de trabajo máxima" posible que depende de la naturaleza del sistema y del proceso efectuado.

La entropía es un concepto con el cual podemos predecir la dirección natural de un proceso y relacionarla así con la "cantidad de trabajo máxima", sin embargo, dado que el uso de la entropía no es tan práctico podemos referir dicha cantidad a datos de ENERGIA

Si se considera el concepto de espontaneidad de un proceso y con base a esto se tiene un sistema en equilibrio térmico con los alrededores como:

$$T(\text{sis}) = T(\text{alr}) = T$$

la forma de evaluar la espontaneidad del proceso esta dada por la desigualdad de clausius:

$$dS(\text{sis}) - (dq(\text{sis}) / T) \geq 0 \quad (21)$$

si tomamos en cuenta que dq se efectúa a  $V=\text{cte}$  ó a  $p=\text{cte}$  tenemos que:

$$dS^S - (dq)_V / T \geq 0$$

y

$$dS^S - (dq)_P / T \geq 0$$

de tal forma que  $(dq)_P$  puede identificarse con H y la ecuación 21 se transforma en:

$$dS - dH/T \geq 0 \quad (22)$$

Esta ecuación se simplifica intruduciendo una función termodinámica E, que no depende de la trayectoria (de estado) y que se llama Función de Guibbs ó Energía Libre de Guibbs (ELG). así 22 se transforma en:

$$G = H - TS \quad (23)$$

Como anteriormente mencionamos, si todo proceso efectua una cantidad de trabajo, así también vendra acompañado por una variación en la ELG; de esta forma esta función permite caracterizar los estados de equilibrio de un sistema.

Es posible, de acuerdo a lo anterior, evaluar el cambio de la ELG. de un proceso y este proceso puede ser una reacción química. En particular si la evaluación de G se efectua para una reacción de formación a partir de elementos y a 298.15°K el valor de ELG se conoce como:

Energía libre de Gibbs estandar de formación ( $G_f^0$ ).

Los valores de  $G_f^0$  se encuentran en tablas y son de gran utilidad en la evaluación  $\Delta G$  de reacciones químicas.

Para estimar la ELG de formación a otras temperaturas ( $G_f^T$ ) es posible encontrar una ecuación que involucre:  $G_f^0$ ,  $H_f^0$  y  $S_f^0$  que son datos que se encuentran en tablas.

A partir de la ec. 13 tenemos:

$$\Delta H = H_f^T + H_f^0 = H_f^0 + \int_{298}^{T_2} C_p dT$$

Similarmente para la ec. 20 tenemos:

$$\Delta S = -S_f^\circ + \int_{298}^{T_2} (C_p/T) dT$$

al combinar las dos ecuaciones con la ec. 23 tenemos:

$$\Delta G = H_f^\circ + \int_{298}^{T_2} C_p dT - TS_f^\circ - T \int_{298}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad (24)$$

al introducir la relación (11) y reordenar esta última se obtiene:

$$\Delta G_f^T = G_f^\circ - TS_f^\circ + \int_{298}^{T_2} C_p dT - T \int_{298}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad (25)$$

La cual es una ecuación que involucra:

$G_f^\circ$  ELG estandar de formación

$S_f^\circ$  Entropía estandar de formación

$C_p(T)$  Una expresión de  $C_p$  en función de  $T$

si se quiere hacer uso de la ELG, como un parámetro de espontaneidad para un proceso, y si este proceso es una reacción química es posible a partir de la información anterior y recordando que la variación de la ELG esta dada por (3). ELG sirve como criterio de espontaneidad sabiendo que si  $\Delta G < 0$  la reacción tiende a pasar de -

reactivos a productos y viceversa cuando  $\Delta G > 0$ .

## 2.5 CONTANTE DE EQUILIBRIO

Consideramos el equilibrio:



a temperatura y presión dadas, para el cual:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C \quad (27)$$

En donde:  $\mu$  es el potencial químico para las especies A,B,C  
y n, el número de moles para A,B,C.

Al equilibrio se tiene:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{PT} = \mu_C - \mu_A - \mu_B \quad (28)$$

al combinar la ecuación (26) y (28) se tiene:

$$\Delta G = G_p - G_r = \mu_C - \mu_A - \mu_B \quad (29)$$

en donde:  $\mu$  puede ser función de las presiones, de las fugacidades o de las actividades. Por otra parte si se recuerda que:

$$\mu = RT \ln a_i \quad (30)$$

en donde  $a_i$  es la actividad del componente  $i$   
 la ecuación (29) se transforma en:

$$RT \ln ( a_c / a_A a_B ) = G_p - G_r \quad (31)$$

Al introducir una magnitud  $K$  (constante de equilibrio, tal que:

$$K = \frac{a_c}{a_A a_B} \quad (32)$$

la ecuación (31) queda:

$$RT \ln K = -\Delta G_R^\circ \quad (\text{a } 298.15^\circ\text{K}) \quad (33)$$

Esta ecuación (33) puede ser aplicada en el caso particular de un equilibrio redox. Para ésto se sabe que el potencial, con respecto a una referencia que arbitrariamente se le de el valor de cero, - viene dado por:

$$E = E_a - E_{ref} = E_a \quad (34)$$

al utilizar la expresión:

$$E = E_a = E_{a/b}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln K \quad (35)$$

en donde: E es el potencial de la celda  
 R la constante de los gases  
 T la temperatura  
 F El faraday  
 $E^0/b$  el potencial normal del sistema  
 n el número de electrones intercambiados

si se conoce que el equilibrio  $E = 0$ , se tiene:

$$E^0 = (RT/nF) \ln K \quad (36)$$

por lo que:

$$E^0 = - \frac{\Delta G^0}{nF} \quad (37)$$

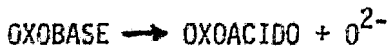


## 2.6 ESCALA DE BASICIDAD

Las mezclas agua-hidróxido alcalino son medios cuya basicidad varía poco en una amplia zona de composición: sin embargo, sus propiedades sí cambian en función de dicha composición y es necesario relacionar dichas propiedades con la noción de acidez (en forma análoga a lo que se hace con la escala de pH en solución acuosa o, en general, en cualquier disolvente).

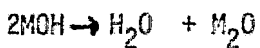
Las mezclas agua-hidróxido alcalino pueden ser consideradas como intermediarias entre las disoluciones diluidas y los hidróxidos fundidos /6,7/ y es posible utilizar los conceptos propuestos por Lux y Flood /8,9/ para estos últimos. Estos autores proponen una teoría basada en un tratamiento comparable a la teoría de Bronsted para reacciones ácido-base (en la cual se considera el intercambio de la partícula  $H^+$ ).

En este caso una oxobase es aquella molécula capaz de ceder la partícula  $O^{2-}$  y, un oxoácido, aquellas que puedan aceptarlo;

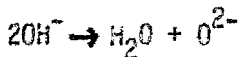


En esta forma la medida de la oxoacidez del medio se basa en el empleo de una escala logarítmica que representa la actividad del  $O^{2-}$  ( $paO^{2-}$ ).

En el caso de un hidróxido alcalino se tiene:



que representada en forma iónica, corresponde a:



y cuya K de equilibrio es:

$$K_{\text{MOH}} = \frac{a_{\text{M}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{MOH}}^2} \quad (38)$$

En donde;  $K(\text{MOH})$  es la constante de autodisociación del:

- MOH Hidróxido alcalino  
 p, la presión de vapor de H<sub>2</sub>O  
 a, la actividad de las especies

Al considerar la analogía con la autodisociación del agua puede observarse que la especie H<sub>2</sub>O representa el protón solvatado por el medio (es decir por los iones OH<sup>-</sup>) por tanto:

$$pH = - \log a (H_2O)$$

En los medios hidróxidos fundidos, esta magnitud representa la acidez del medio. Por ésto es que recurre a la partícula intercambiada M<sub>2</sub>O, cuya actividad es proporcional a la concentración de hidróxido

Las ventajas de utilizar una escala de basicidad basada en esta partícula son las siguientes /10,1/ .

- 1) La determinación de p<sub>a</sub>(M<sub>2</sub>O) a partir de la expresión de la constante de autodisociación del hidróxido (ec. 38) en efecto se tiene que:

$$p_{aM_2O} = p_{k_{MOH}} + \log p(H_2O) + 2 \log a(MOH) \quad (39)$$

Puede observarse que el cálculo de p<sub>a</sub>(M<sub>2</sub>O) es fácil ya que basta conocer la presión de vapor de agua y la actividad de la especie MOH que, a su vez, depende también de la presión de vapor de agua.

- 2) Se dispone de una escala de más de 15 unidades p<sub>a</sub>(M<sub>2</sub>O), desde la concentración 1M y hasta la saturación en MOH.
- 3) La magnitud p<sub>a</sub>(M<sub>2</sub>O) se relaciona en forma lineal con la composición de MOH.
- 4) Los equilibrios para los compuestos involucrados pueden ser planteados fácilmente en función de p<sub>a</sub>(MOH).

Por otra parte, cabe señalar que esta escala puede relacionarse fácilmente con la escala de pH en medios diluidos ya que:

$$p_{cH} = - \log a MOH$$

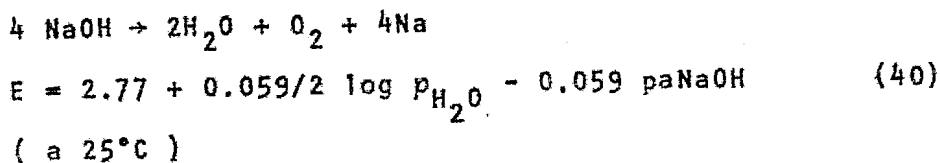
y a partir de la ec. (38)

$$pOH = 1/2 (pK_{MOH} + \log p(H_2O) - paM_2O)$$

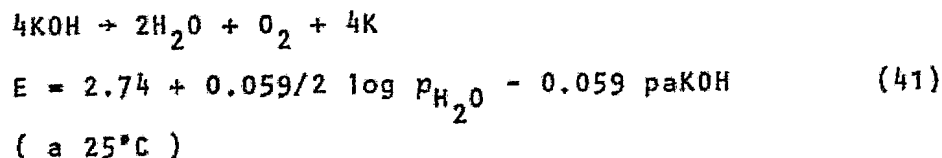
## 2.7 DOMINIO DE ELECTROACTIVIDAD

Los límites del dominio de electroactividad en las mezclas agua-hidróxido alcalino han sido determinadas /11/ experimentalmente y corresponden a la oxidación y reducción del disolvente.

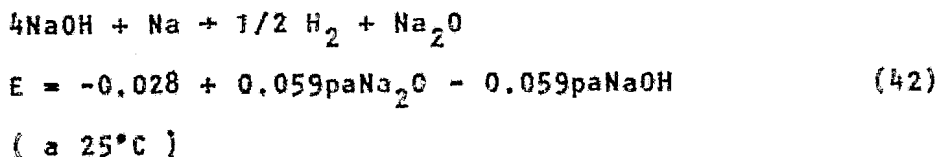
Así, para la oxidación de NaOH se tiene al equilibrio:



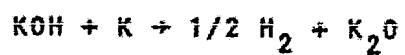
y para KOH:



En forma análoga la reducción del disolvente, para el NaOH, se lleva a cabo según el equilibrio:



y para KOH:



$$E = -0.59 + 0.059 \text{ paK}_2\text{O} - 0.059 \text{ paKOH} \quad (43)$$

( a 25°C )

Para el trazo de los diagramas se conoce el dominio de electroactividad a 25°C, 70°C y 100°C /11/.

## CAPITULO 3 DESARROLLO DEL TRABAJO

- 3.1 Datos termodinámicos
- 3.2 Trazo de los diagramas
  - 3.2.1 Equilibrios redox
  - 3.2.2 Equilibrios ácido-base

### 3.1 DATOS TERMODINAMICOS

Para la recopilación de parámetros termodinámicos fue necesario, en ocasiones, el recurrir no solamente a tablas de constantes sino a los artículos originales (13-20). En la tabla 2.1 se encuentran también indicados las fuentes de los datos consultados.

Cabe señalar que en la literatura se menciona (12), un cierto número de compuestos de vanadio que pudieran existir en estas mezclas (fundamentalmente hidróxidos) y de las cuales no se encontró ningún dato termodinámico; por tanto, no pudieron ser incluidos en este trabajo.

### 3.2 TRAZO DEL DIAGRAMA

Para establecer los diagramas de potencial en función de la composición del medio, es necesario seleccionar una escala de potencial conveniente.

Con el fin de evitar que esta referencia dependa de la actividad de los iones en solución, todos los potenciales han sido referidos al del sistema  $M^+/M$ , en la cual la actividad del ion  $M^+$  es igual a la mezcla agua-hidróxido considerada.

Con la escala de potencial, así elegida, y mediante la escala de basicidad de  $pH_{H_2O}$  se contruyeron los siguientes diagramas.

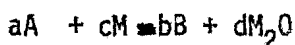
NaOH	25°C
NaOH	70°C
NaOH	100°C
KOH	25°C
KOH	70°C
KOH	100°C

En la tabla 1 aparecen los diferentes compuestos que fueron considerados para la realización de éste trabajo, así como los respectivos valores de energías libres estándar a 298°K (G°f), de entropías a 298°K (S°f), de capacidades caloríficas y de valores calculados de las energías libres estándar a 343°K y 373°K.

### 3.2.1 EQUILIBRIOS REDOX

Para determinar los posibles equilibrios redox existentes en las mezclas agua-hidróxidos alcalino, se siguieron los siguientes pasos:

- 1) Se plantearon los posibles equilibrios sucesivos existentes entre las especies químicas que aparecen en la tabla - 1.1 y que, en forma general, pueden representarse en la siguiente forma:



en donde A y B representan, respectivamente, los compuestos de vanadio con el mayor y menor grado de oxidación.

- 2) Se calculan los valores de  $\Delta G$  para cada una de las reacciones consideradas y, a partir de éstos, los correspondientes valores de potencial normal del sistema redox involucrados.
- 3) Se expresan las ecuaciones de Nernst para los equilibrios - redox, que en forma general se representan por:

$$E = E^\circ + \frac{RT2.3}{nF} \log \frac{a_{M_2O}^d a_B^b}{a_A^a a_M^c} \quad (44)$$

Puesto que se considera que todos los compuestos de vanadio involucrados son sólidos en las mezclas agua-hidróxido alcalino, las actividades de los mismos al igual que la del metal, son constantes e iguales a la unidad por tanto (ver apéndice III) :



$$E = E^{\circ} - \frac{RT2,3}{nF} \log a(H_2O)$$

$$E = E^{\circ} + (2.3RT/nF) \text{p}aM_2O \quad (45)$$

- 4) La información obtenida permite demostrar la existencia de reacciones de dismutación y eliminar en consecuencia las especies no existentes en el medio.
- 5) Se plantearon equilibrios redox globales existentes entre las especies reales y se repitió el procedimiento a partir del paso número 2.

Finalmente se encuentra, como equilibrios de óxido-reducción existentes en las mezclas agua-hidróxido alcalino, las que se reúnen en las tablas 2.2 a 2.4 y se representan en los diagramas 1 al 6.

### 3.2.2 EQUILIBRIOS ACIDO - BASE

Para determinar los posibles equilibrios ácido-base existentes en las mezclas agua-hidróxido alcalino, se siguieron los siguientes pasos:

- 1) Se plantearon todos los posibles equilibrios ácido-base - existentes (en la mezcla agua-sosa) entre las diferentes especies del vanadio con grado de oxidación V. En forma general estos equilibrios pueden ser representados en la forma siguiente:



en donde: A y B representan, respectivamente, un oxoácido y una oxobase .

$Na_2O$  La partícula intercambiada

K La constante de equilibrio y

a La actividad de las especies

- 2) Se calculan los valores  $\Delta G$  para cada una de las reacciones consideradas y, a partir de éstas los correspondientes valores de las constantes (ec. 33)
- 3) En la expresión de la constante (ec. 46) puede observarse - que la zona de predominio de ambas especies está limitada - por el valor de la actividad de  $Na_2O$  que corresponde a las - actividades unitarias de la forma oxoácido y oxobásica, es -  $pa_{Na_2O}$  en que esta condición se cumple.

4) Los valores de  $p\text{Na}_2\text{O}$ , así obtenidos, permiten definir las zonas de predominio para las especies oxoácido y oxobásica de cada uno de los pares calculados; en esta forma se demostró la dismutación de la especie  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ .

5) La información obtenida permitió establecer los equilibrios sucesivos entre las posibles especies existentes en el medio agua-sosa. Estos equilibrios se demuestran en la tabla 2.5A.

Por otra parte, se plantearon y calcularon los equilibrios redox considerando, en esta ocasión, las diversas formas ácido-básicas del vanadio V (tabla 2.5b).

Los puntos de intersección, que definen la existencia de las especies calculadas concuerdan en todos los casos con los obtenidos se muestran en el diagrama 4.

Cabe señalar que en los diagramas correspondientes a las mezclas agua-sosa a  $70^\circ\text{C}$  y  $100^\circ\text{C}$  no se incluyeron las especies ácido-base por no haber contado con suficientes datos termodinámicos. (para un ejemplo del cálculo ver apéndice IIIb).

TABLA 2.1 Datos termodinámicos de los compuestos de vanadio, encontrados en la literatura.

ESPECIE	$S_f^\circ$ *	$C_p^{**}$			$-G_f^{298}$ (KJ)	$-G_f^{343}$ (KJ)***	$-G_f^{373}$ (KJ)***
		a	b	c			
V	28.91 <sup>13</sup>	26.48	0.629	-505 <sup>13</sup>	0	1.3857	2.3840
VO	38.91 <sup>13</sup>	47.36	13.47	-5.27 <sup>13</sup>	403.406 <sup>13</sup>	405.313	406.715
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	138.01 <sup>3</sup>	122.8	19.92	-22.69 <sup>13</sup>	1146.367 <sup>13</sup>	1151.296	1156.784
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	163.18 <sup>14</sup>	226.02 <sup>c</sup>	51.80 <sup>c</sup>	6356.54 <sup>c</sup>	1807.906 <sup>14</sup>	1820.86	1848.111
	143.31 <sup>15</sup>						
	148.95 <sup>16</sup>						
	138.07 <sup>c</sup>						
V <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	196.65 <sup>c</sup>	310.7 <sup>c</sup>	73.09 <sup>c</sup>	8476.3 <sup>c</sup>	2473.162 <sup>16</sup>	2490.302	2526.488
	234.72 <sup>17</sup>						
V <sub>5</sub> O <sub>9</sub>	246.86 <sup>c</sup>	395.47 <sup>c</sup>	110.2 <sup>c</sup>	10546.4 <sup>c</sup>	3134.65 <sup>16</sup>	3155.979	3201.098
	245.18 <sup>16</sup>						
V <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	302.25 <sup>c</sup>	480.2 <sup>c</sup>	114.01 <sup>c</sup>	12716.43 <sup>c</sup>	3795.306 <sup>16</sup>	3820.818	3874.872
	293.72 <sup>16</sup>						
V <sub>7</sub> O <sub>13</sub>	351.46 <sup>c</sup>	564.92 <sup>c</sup>	134.47 <sup>c</sup>	14836.67 <sup>c</sup>	4455.123 <sup>16</sup>	4484.821	4547.809
	342.67 <sup>16</sup>						

TABLA 2.1 continua...

ESPECIE	$S_f^\circ$	$C_p$			$-G_f^{298}$	$-G_f^{343}$	$-G_f^{373}$
		a	b	c			
$V_8O_{15}$	401.66 <sup>c</sup>	649.32 <sup>c</sup>	154.93 <sup>c</sup>	16956.71 <sup>c</sup>	5141.52 <sup>16</sup>	5148.402	5220.324
$V_9O_{17}$	451.83 <sup>c</sup>	734.42 <sup>c</sup>	175.39 <sup>c</sup>	19076.74 <sup>c</sup>	5773.92 <sup>16</sup>	5811.99	5892.84
$VO_2$	441.87 <sup>16</sup>						
	51.46 <sup>13</sup>	de 298°K a 345°K a=54.66 <sup>13</sup> de 345°K a 1600°K			633.184 <sup>13</sup>	665.711	667.560
$V_6O_{13}$	74.68	7.11	16.53 <sup>13</sup>				
	307.94 <sup>c</sup>	536.39 <sup>c</sup>	131.54 <sup>c</sup>	12723.73 <sup>c</sup>	4067.0 <sup>17</sup>	4091.719	4144.877
$V_3O_7$	331.1 <sup>7</sup>						
	154.81 <sup>c</sup>	282.38 <sup>c</sup>	70.17 <sup>c</sup>	6363.65 <sup>c</sup>	2088.2 <sup>17</sup>	2100.361	2126.716
$V_2O_5$	166.52 <sup>17</sup>						
	130.96 <sup>13</sup>	194.72	16.32	55,31 <sup>13</sup>	1426,754 <sup>13</sup>	1433,103	1433,718
$NaVO_3$	113.8 <sup>19</sup>				1064.409 <sup>19</sup>		
$Na_3VO_4$	189.12 <sup>19</sup>				1636.78 <sup>19</sup>		
$Na_4V_2O_7$	318.4 <sup>19</sup>				2720.18 <sup>19</sup>		

TABLA 2.1 continua...

ESPECIE	$S_f^\circ$	a	b	c	$-G_f^{298}$	$-G_f^{343}$	$-G_f^{373}$
$Na_{0.20}V_2O_7$					1,496 <sup>20</sup> ****		
$Na_{0.22}V_2O_7$					1,501.42 <sup>20</sup> ****		
$Na_{0.25}V_2O_7$					1,511.79 <sup>20</sup> ****		
$Na_{0.29}V_2O_7$					1,525.72 <sup>20</sup> ****		
$Na_{0.30}V_2O_7$					1,529.78 <sup>20</sup> ****		

\* en  $Jou\text{l mol}^{-1}K^{-1}$

\*\* en  $Jou\text{l mol}^{-1}K^{-1}$

\*\*\* calculado segun la ecuacion 4

\*\*\*\* calculado a partir de una reaccion quimica datos de la referencia /20/

c calculado segun Kubaschewski /2/

TABLA 2.2 Especies y sus equilibrios redox en la mezcla agua-hidroxido alcalino a 25°C

PAR REDOX	REACCION	MEDIO	-ΔG (Kj)	ECUACION DE NERNST
$V_2O_5 / VO_2$	$V_2O_5 + 2M \rightarrow VO_2 + M_2O$	SOSA	533.10	$E = 1.44 + 0.0295 \text{ paNa}_2O$
		POTASA	221.72	$E = 1.149 + 0.0295 \text{ paK}_2O$
$VO_2 / V_2O_3$	$VO_2 + 2M \rightarrow V_2O_3 + M_2O$	SOSA	192.27	$E = 1.032 + 0.0295 \text{ paNa}_2O$
		POTASA	142.10	$E = 0.737 + 0.0295 \text{ paK}_2O$
$V_2O_3 / VO$	$V_2O_3 + 2M \rightarrow VO + M_2O$	SOSA	198.85	$E = 0.205 + 0.0295 \text{ paNa}_2O$
		POTASA	-17.44	$E = -0.103 + 0.0295 \text{ paK}_2O$
$VO / V$	$VO + 2M \rightarrow V + M_2O$	SOSA	-39.73	$E = -0.124 + 0.0295 \text{ paNa}_2O$
		POTASA	-81.30	$E = -0.421 + 0.0295 \text{ paK}_2O$

TABLA 2.3 Especies y sus equilibrios redox en la mezcla agua hidroxido alcalino  
a 70°C

PAR REDOX	ECUACION	MEDIO	-ΔG(KJ)	ECUACION DE NERNST
$V_2O_5 / VO_2$	$V_2O_5 + 2M \rightarrow VO_2 + M_2O$	SOSA	140.485	$E = 1.432 + 0.034 \text{ pNa}_2O$
		POTASA	218.93	$E = 1.134 + 0.034 \text{ pK}_2O$
$VO_2 / V_2O_3$	$2VO_2 + 2M \rightarrow V_2O_3 + M_2O$	SOSA	197.982	$E = 1.026 + 0.034 \text{ pNa}_2O$
		POTASA	140.485	$E = 0.728 + 0.034 \text{ pK}_2O$
$V_2O_3 / VO$	$V_2O_3 + 2M \rightarrow VO + M_2O$	SOSA	37.438	$E = 0.194 + 0.034 \text{ pNa}_2O$
		POTASA	-20.058	$E = -0.103 + 0.034 \text{ pK}_2O$
$VO / V$	$VO + 2M \rightarrow V + M_2O$	SOSA	-25.818	$E = -.133 + 0.034 \text{ pNa}_2O$
		POTASA	-83.315	$E = -0.431 + 0.043 \text{ pK}_2O$



TABLA 2.4 ESPECIES Y EQUILIBRIOS EN LA MEZCLA AGUA-HIDROXIDO ALCALINO A 100°C

PAR REDOX	REACCION	MEDIO	-ΔG (KJ)	ECUACION DE NERNST
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / VO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 2M → VO <sub>2</sub> + M <sub>2</sub> O	SOSA	274.703 <sup>*</sup>	E= 1.423 + 0.037 pNa <sub>2</sub> O
		POTASA	217.052	E= 1.124 + 0.037 pK <sub>2</sub> O
VO <sub>2</sub> / V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	VO <sub>2</sub> + 2M → V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + M <sub>2</sub> O	SOSA	196.963	E= 1.020 + 0.037 pNa <sub>2</sub> O
		POTASA	139.312	E= 0.721 + 0.037 pK <sub>2</sub> O
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / VO	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2M → VO + M <sub>2</sub> O	SOSA	35.947	E= 0.186 + 0.037 pNa <sub>2</sub> O
		POTASA	21.703	E= 0.112 + 0.037 pK <sub>2</sub> O
VO / V	VO + 2M → V + M <sub>2</sub> O	SOSA	-27.031	E= -0.140 + 0.037 pNa <sub>2</sub> O
		POTASA	-84.682	E= -0.438 + 0.037 pK <sub>2</sub> O

TABLA 2.5 ESPECIES Y EQUILIBRIOS EXISTENTES EN LA MEZCLA AGUA-SOSA A 25°C

a) EQUILIBRIOS ACIDO BASE

PAR ACIDO BASE	REACCION	-ΔG (KJ)	log K
$\text{NaVO}_3 / \text{Na}_3\text{VO}_4$	$\text{Na}_2\text{O} + \text{NaVO}_3 \rightarrow \text{Na}_3\text{VO}_4$	193.092	$33.86 = \text{pNa}_2\text{O}$
$\text{V}_2\text{O}_5 / \text{NaVO}_3$	$\text{Na}_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NaVO}_3$	322.757	$56.60 = \text{pNa}_2\text{O}$

b) EQUILIBRIOS REDOX

PAR REDOX	REACCION	-ΔG (KJ)	ECUACION DE NERNST
$\text{NaVO}_3 / \text{VO}_2$	$\text{NaVO}_3 \rightarrow \text{VO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$	-21,93	$E = -0.227 + 0.059\text{pNa}_2\text{O}$
$\text{NaVO}_3 / \text{V}_2\text{O}_3$	$4\text{Na} + 2\text{NaVO}_3 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_3 + 3\text{Na}_2\text{O}$	155,41	$E = 0.4026 + 0.044\text{pNa}_2\text{O}$
$\text{Na}_3\text{VO}_4 / \text{V}_2\text{O}_3$	$4\text{Na} + 2\text{Na}_3\text{VO}_4 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_3 + 5\text{Na}_2\text{O}$	259.72	$E = 0.5979 + 0.073\text{pNa}_2\text{O}$

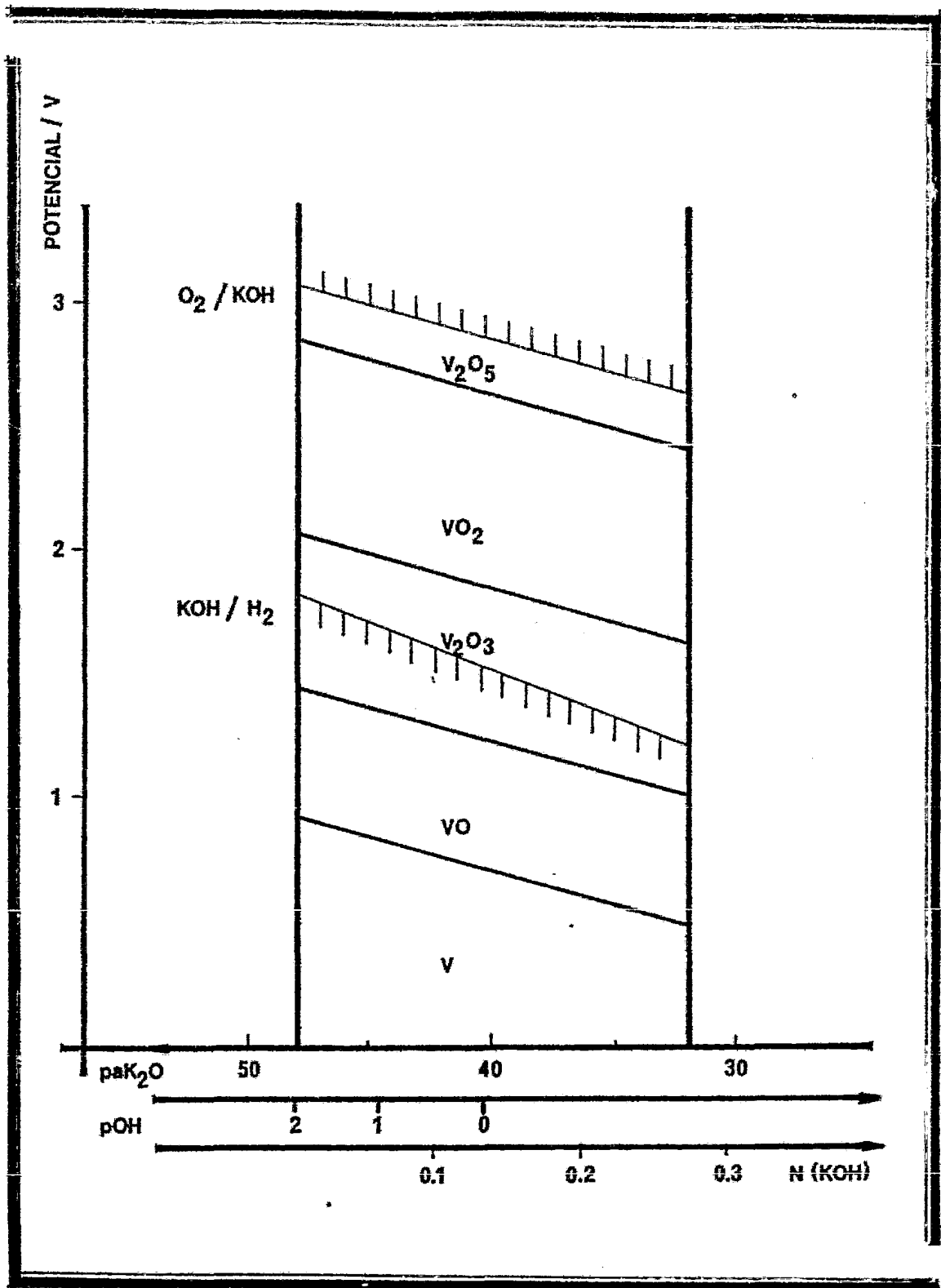


Figura 1, Diagrama potencial-basificación para Vanadio:medio potasa  
Temperatura 25°C

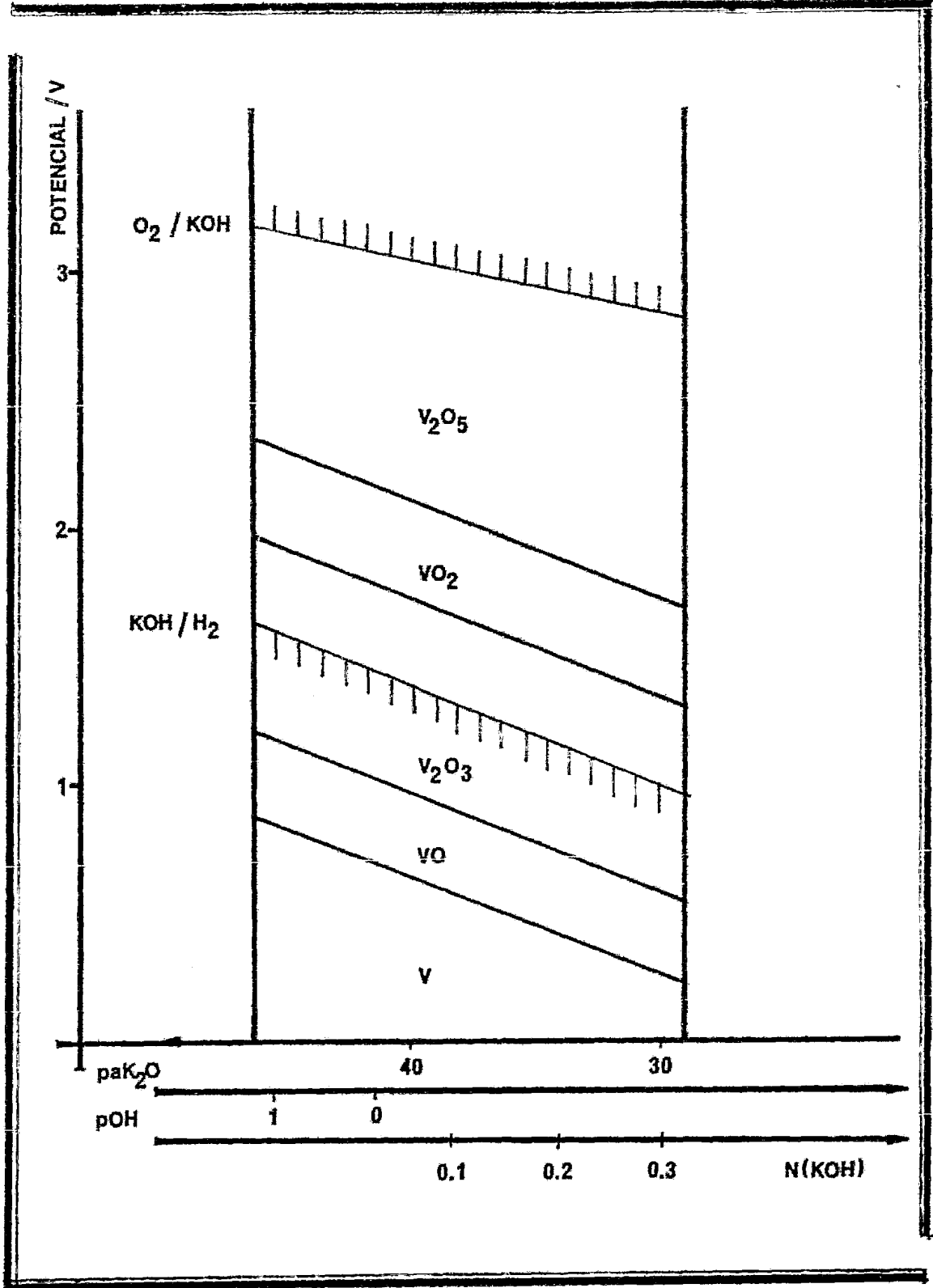


Figura 2, Diagrama potencial-basicidad para Vanadio: medio, potasa  
 Temperatura 75°C

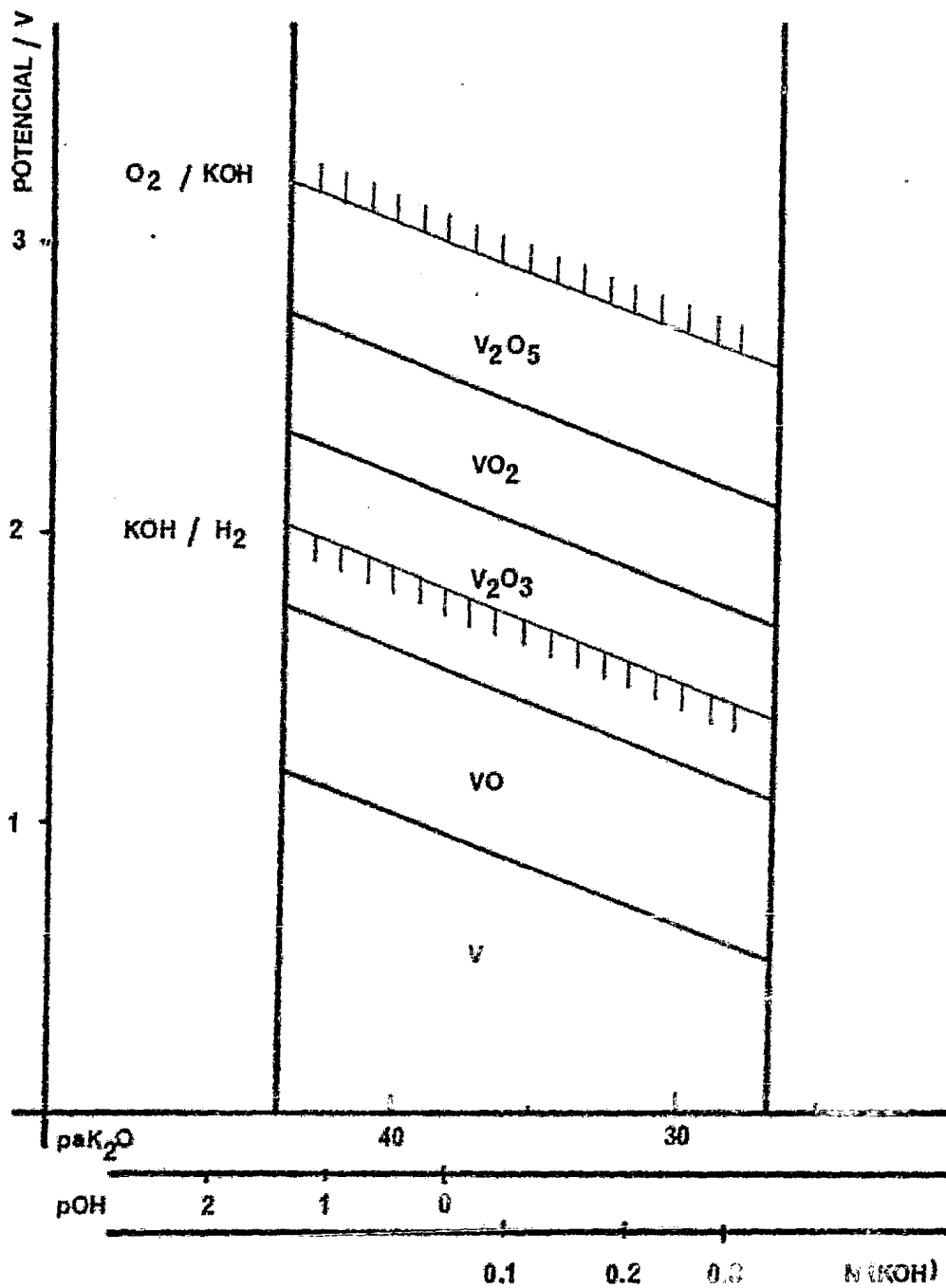


Fig. 10. Stability diagram for Vanadium in a KOH solution.

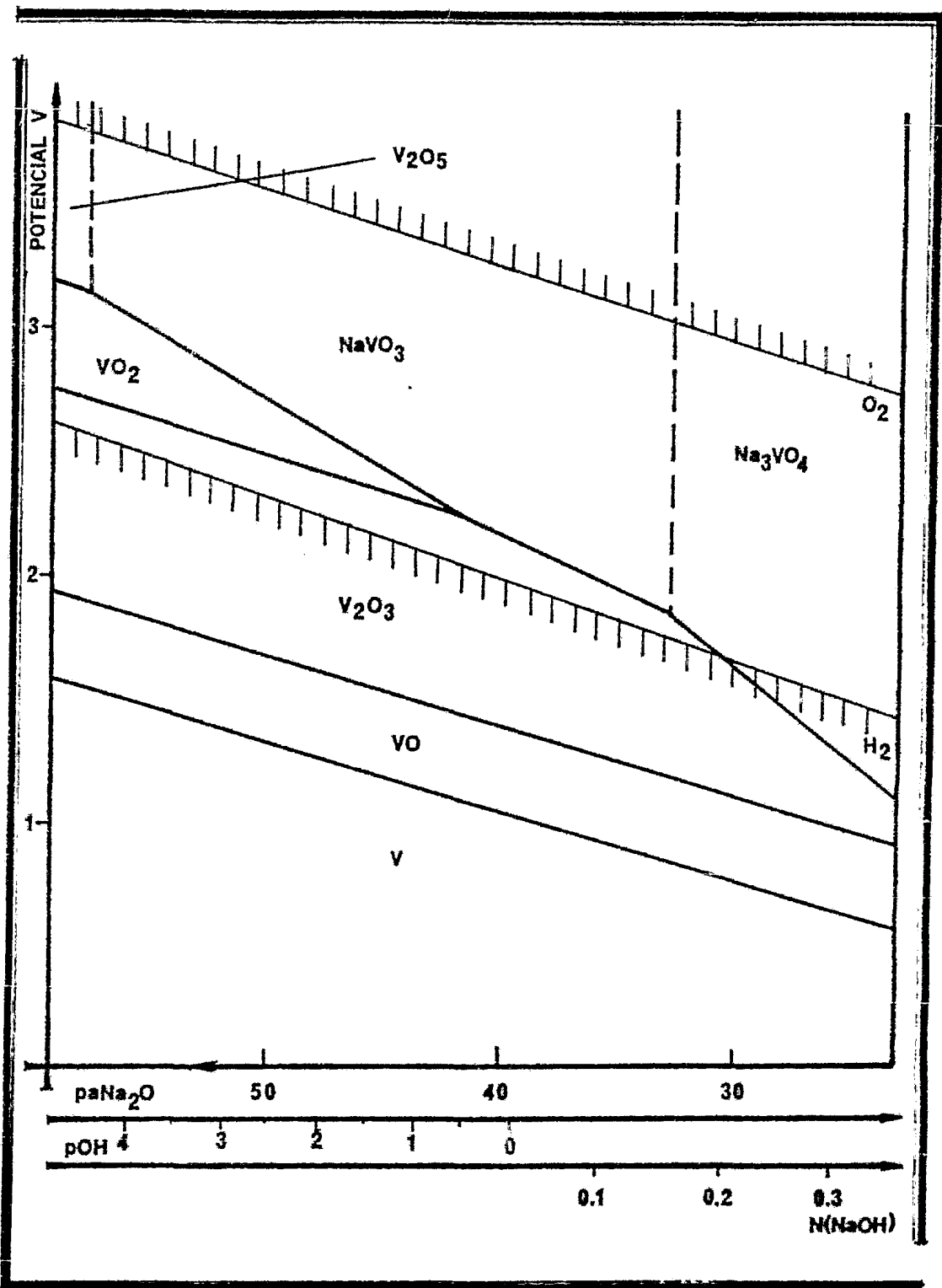


Figura 4. Diagrama potencial -basicidad para Vanadio: medio: Sosa, Temperatura 25°C

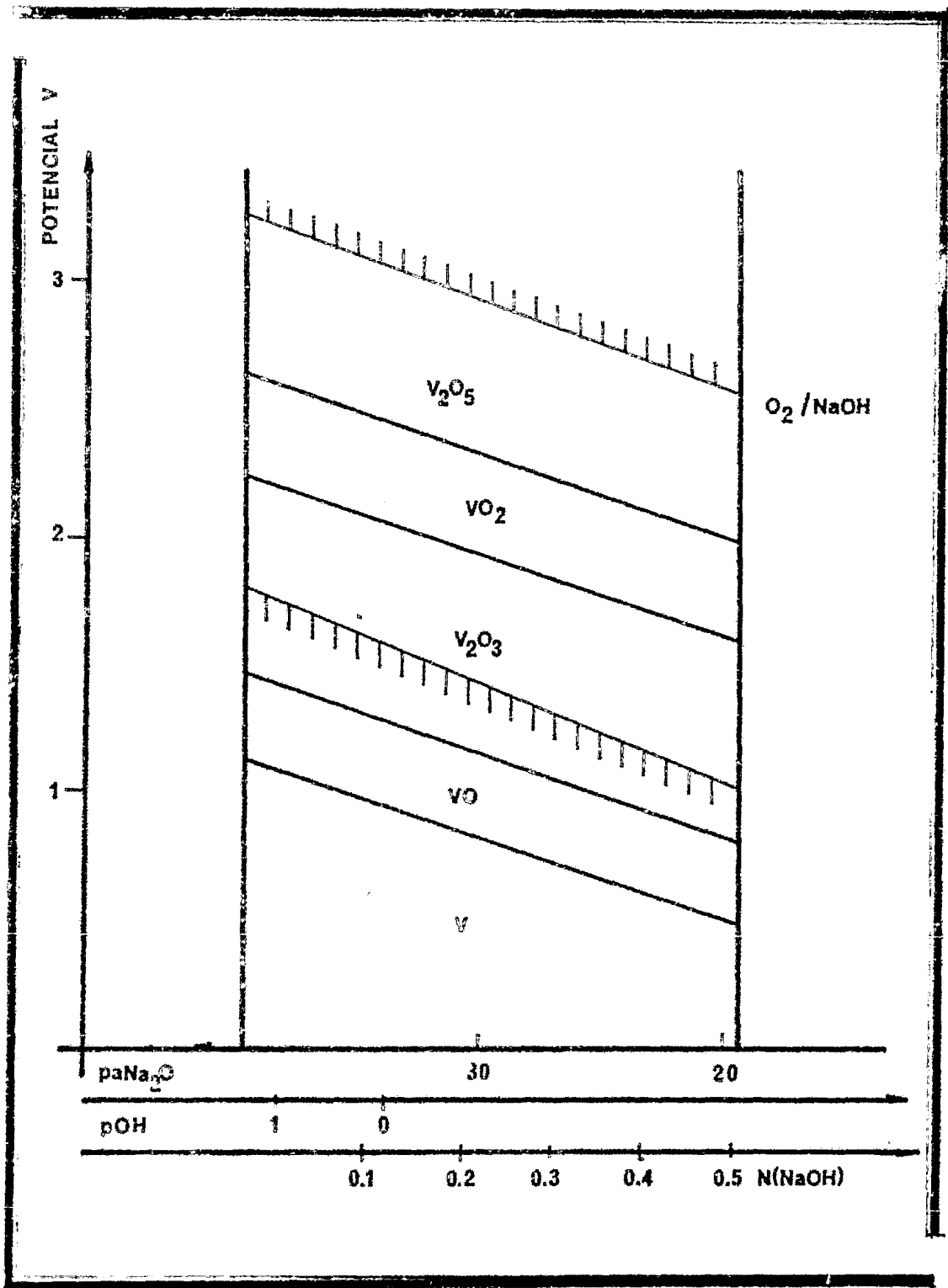


Figura 5. Diagrama potencial-basicidad para Vanadio: medio: Sosa, Temperatura 70°C

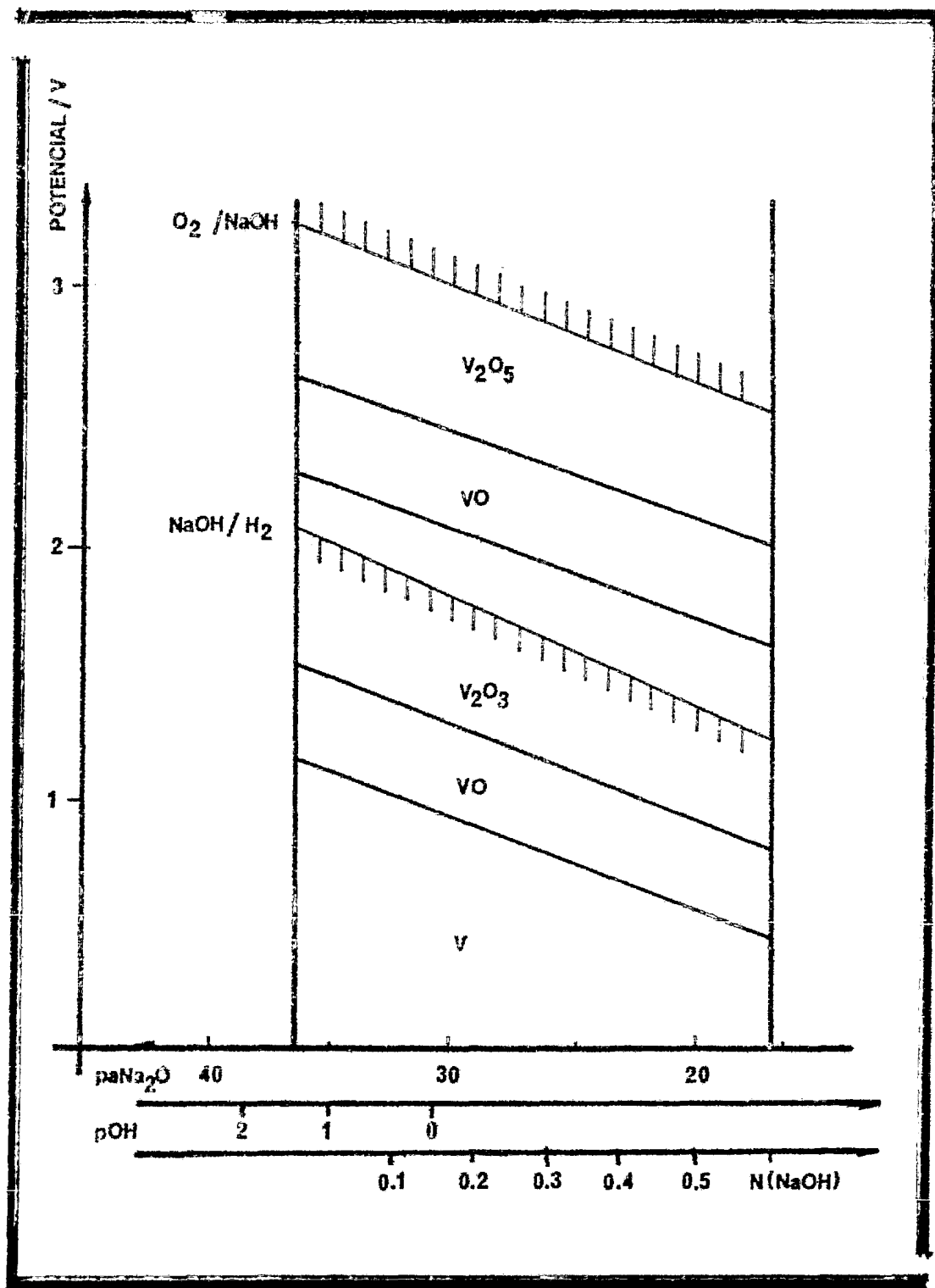


Figura 6, Diagrama potencial-basicidad para vanadio: medio: Sosa, Temperatura 100°C



## CAPITULO 4 RESULTADOS E INTERPRETACION DE LOS MISMOS

## RESULTADOS E INTERPRETACION DE LOS MISMOS:

- 1) Se calcularon los valores de  $C_p$  y de  $S_f^0$  de los óxidos no estequiométricos del vanadio con grado de oxidación comprendido entre III y V (tabla 2.1)
- 2) Se calcularon los valores de  $G$  diversos bronce de sodio - ( $Na_xV_2O_5$ ;  $0.2 < x < 0.4$ ) cuyos valores se encuentran en la tabla 2.1.
- 3) Se calcularon los valores de  $G$  a  $70^\circ C$  y  $100^\circ C$  para todos los óxidos de vanadio (tabla 2.1)
- 4) Se trazaron los diagramas potencial basicidad a  $25^\circ C$ ,  $70^\circ C$  y  $100^\circ C$  para las mezclas agua-sosa, agua-potasa, que se representan en las figuras 1 al 6.

## INTERPRETACION DE LOS DIAGRAMAS:

A) Diagramas en la mezcla agua-potasa a  $25^\circ C$ ,  $70^\circ C$  y  $100^\circ C$ .  
Los diagramas que se encuentran representados en las figuras 1 y 2, puede observarse que no aparecen óxidos no estequiométricos del vanadio. Por otra parte, también puede observarse que los compuestos con grado de oxidación II y 0 quedan fuera del dominio del electroactividad.

B) Diagramas en la mezcla agua-sosa a  $25^\circ C$ ,  $70^\circ C$  y  $100^\circ C$ .

Los diagramas potencial - basicidad representados en las figuras 5 y 6 correspondientes a las mezclas agua-sosa a  $70$  y  $100^\circ C$ , son análogos a los obtenidos en las mezclas agua-potasa es decir que los compuestos de vanadio con grado de oxidación II y 0 quedan fuera del dominio de electroactividad, y sólo aparecen óxidos estequiométricos.

Por otra parte el diagrama de la figura 4, correspondiente a la temperatura de  $25^\circ C$ , puede observarse que sólo aparecen compuestos estequiométricos de vanadio. Así mismo en

el intervalo comprendido entre  $\cdot IM$  ( $paNa_2O = 40$ ) y la saturación ( $paNa_2O = 23.4$ ) los únicos compuestos de vanadio que aparecen son los correspondientes a los grados de oxidación V, III, II y cero, igualmente los únicos grados de oxidación que pueden estar dentro del dominio de electroactividad, son los correspondientes al vanadio V y III.

El grado de oxidación V puede aparecer en las formas de  $NaVO_3$  y  $Na_3VO_4$ .

Cabe señalar que éstos compuestos ( $NaVO_3$  y  $Na_3VO_4$ ) han sido considerados como insolubles en el medio, es decir que no se considera la formación de iones. En el caso de que existieran en forma soluble, la actividad de los iones debe medirse experimentalmente y el diagrama teórico no podría ser utilizado.

El diagrama número 4 representa el potencial en función de la composición del medio para altas concentraciones de NaOH (desde IM a saturación); sin embargo, en este diagrama se ha ampliado la escala a valores de  $paNa_2O$ , con el objeto de ilustrar el predominio de las diversas especies en medios de sosa más diluidos. Puede observarse que en el intervalo de pOH comprendido entre 5 y cero, las especies existentes son  $V_2O_5$ ,  $NaVO_3$ ,  $VO_2$ ,  $V_2O_3$ .

Cabe señalar que la incertidumbre asociada a la determinación de los valores de  $G_f^0$  de las diversas especies involucradas, puede causar un error significativo en el cálculo de las constantes de equilibrio ácido-base y, por tanto, la existencia de dichas especies estarán condicionadas por dichos valores. Debe señalarse también que en las mezclas agua-sosa a  $70^\circ C$  y  $100^\circ C$  no incluyen equilibrios ácido-base por no contar con datos termodinámicos.

CAPÍTULO 5    C O N C L U C I O N E S

## CONCLUSIONES

- 1) Los valores calculados de  $S^\circ$  y  $C_p$  por el método de Kubaschewski y Latimer /2/ concuerdan satisfactoriamente con los valores calculados caloriméticamente por lo que el método puede ser -- utilizado con un buen nivel de confianza.
- 2) A pesar de la falta de algunos datos termodinámicos, la exhaustiva revisión bibliográfica permite concluir que los diagramas presentados significan un compendio actualizado de la posible existencia de las especies de vanadio en las mezclas agua-sosa y agua-potasa ya que, a pesar de la falta de datos termodinámicos, la revisión bibliográfica incluye todos los datos que hasta la fecha existen.
- 3) En estas mezclas los compuestos de vanadio con grados de oxidación intermedios dismutan y sólo pueden existir compuestos estequiométricos.
- 4) Los únicos grados de oxidación existentes dentro del límite de electroactividad son el vanadio V, IV y III.
- 5) El uso de los parámetros considerados (potencial-basicidad) - permite fijar las condiciones de composición del medio y potencial que deberán utilizarse para la preparación, por vía química, de alguno de los posibles compuestos existentes en estos - medios.

## A P E N D I C E S

I Calculo de  $S_f^0$  empirico

II Calculo de  $C_p$  por el metodo de Kubascheuski

III Calculo de la ecuacion de Nernst y  $K_{eq}$ (acido-base)

APENDICE I

Ejemplo del calculo del Cp. segun Kuvashewski/2/

Supongamos el oxido  $V_6O_{13}$  cyo CpDP segun(15) es:

$$Cp_{V_6O_{13}} DP = (6+13)6.4 = 121.6$$

el Cp para vanadio y oxigeno segun la tabla 2.1 y la referencia /13/ son respectivamente:

$$Cp_V = 6.331 + 0.629 T - 505T^2$$

$$Cp_{O_2} = 30 + 4.2 T - 1.7T^2$$

evaluados a  $T=298.15^\circ K$  se tiene

$$Cp_V(298) \text{ y } Cp_{O_2}(298)$$

se puede ahora evaluar k como:

$$k = -121.6 + 6(Cp_V(298)) + (Cp_{O_2}(298)) \cdot 13/2$$

de esta forma obtenemos el Cp del oxido:

$$Cp_{V_6O_{13}} = 6(6.331) + 13/2(30) + k + \left[ 6(0.629) + 13/2(4.2) \right] T + \\ + \left[ 6(-505) + 13/2(-1.7) \right] T^{-2}$$

$$Cp_{V_6O_{13}} = 232.986 + 31.45 \cdot T - 3041.05 \cdot T^{-2}$$

APENDICE II

Calculo de  $S_f^\circ$  empírico según Kubascheuski /2/

Supongamos el óxido  $V_6O_{13}$  con un estado de oxidación promedio de: 4.33 (para el vanadio). De acuerdo a la tabla 1.1 el valor de  $S_f^\circ$  empírico que se puede utilizar es el correspondiente a  $IV^{+4}$ , de esta forma:

$$S_{O_2}^\circ \text{empírico} = 1 ; S_V^\circ \text{empírico} = 10.1$$

según el método:

$$S_{nO_m}^\circ = nS_M^\circ \text{empírico} + mS_{O_2}^\circ \text{-empírico}$$

tal que

$$\begin{aligned} S_{V_6O_{13}}^\circ &= 6(10.1) + 13(1) = 76.3 \text{ kcal mol}^{-1}\text{K}^{-1} \\ &= 307.94 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

el cual es un valor similar al encontrado en la literatura que es de 331



APENDICE III

Calculo de la ecuacion de Nernst (  $E(\text{paM}_2\text{O})$  ) y de  $K_{\text{eq}}$  (acido-base)

a) ecuacion de Nernst

Supongamos por ejemplo la reduccion de  $\text{V}_2\text{O}_5$  a  $\text{VO}_2$ , la ecuacion balanceada es:



Se tienen los siguientes valores de  $G_f^\circ$ , segun la tabla 2.1:

$$\text{V}_2\text{O}_5 = -1426754.1 \text{ j/molK}$$

$$\text{Na} = 0$$

$$\text{VO}_2 = -633184 \text{ j/molK}$$

$$\text{Na}_2\text{O} = 379287.9 \text{ j/molK}$$

aplicando (3) se tiene:

$$\Delta G = 2(-633184) + (-379287) - (-1426754.1)$$

$$\Delta G = -533100 \text{ j/molK}$$

como la transferencia de electrones es igual a 2, al aplicar (37) y (44) se tiene

$$E = -(-533100) / (2 \cdot 96484) - 0.059/2 \log \frac{a_{\text{VO}_2}^2 a_{\text{Na}_2\text{O}}}{a_{\text{V}_2\text{O}_5} a_{\text{Na}}^2}$$

$$E = 1.08 + 0.0295 \text{ paNa}_2\text{O}$$

dado que es a 25°C los límites de la escala de son:

$$E(\text{paNa}_2\text{O}=23.4) = 2.13$$

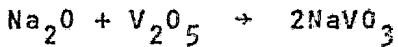
$$E(\text{paNa}_2\text{O}=58) = 3.15$$

Con los datos anteriores es posible representar el -  
equilibrio graficamente

b) Equilibrios acido-base

sopongamos el equilibrio entre las especies acido-base

$V_2O_5/NaVO_3$ , cuya ecuacion balanceada es:



Se tienen los siguientes valores de  $G_f^\circ$ , segun la tabla 2.1 ( todos en  $J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$ )

$$V_2O_5 = -1426754.1$$

$$Na_2O = -379287.9$$

$$NaVO_3 = -1064409$$

al aplicar 3 tenemos

$$\Delta G = 2(-1064409) - (-1426754.1) - (-379287.9)$$

$$\Delta G = -322757.4$$

si ahora se aplica la expresion de la constante de equilibrio, ec(33):

$$\log K = \frac{-322757.4}{2.3RT} = \frac{-322757.4}{298.15 \cdot 8.315 \cdot 2.3} = 56.60$$

dado que la actividad de  $V_2O_5$  y  $NaVO_3$  son unitarios el valor de  $\log K$  es el valor de  $p_{Na_2O}$  de equilibrio:

$$\log K = \frac{a(NaVO_3)}{a(Na_2O) a(V_2O_5)} = 1/a_{Na_2O} = p_{Na_2O}$$

## BIBLIOGRAFIA

- 1) CHOVAIB, Fouad  
Analyse des propriétés électrochimiques dans les mélanges eau-hydroxide alcalin concentré.  
These de doctorat d'état, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, Paris 1982.
- 2) KUBASCHEWSKI, O et E. LL. EVANS  
La thermochimie en métallurgie  
G. Villars. Paris, 1964
- 3) ATKINS, P.W.  
Physical Chemistry 2<sup>th</sup> Ed,  
Oxford University Press, Oxford, 1982
- 4) LEVINE, I.  
Fisicoquímica  
Mc. Graw Hill. México, 1981
- 5) TREMILLON, B.  
La química de los disolventes no acuosos  
Bellaterra Ed, Madrid 1973
- 6) TREMILLON, B. et R.G. DIOSNEAU  
Journal de Chimie Physique., 10, 1379, (1974)
- 7) DIOSNEAU, R. et B. TREMILLON  
Journal de Chimie Physique., 11, 1445, (1974)
- 8) LUX, H.  
Z. Electrochem., 45, 303, (1939)
- 9) FLOOD, H. et T. FORLAND,  
Acta Chemica Scand., 1, 502, (1947)

- 10) GOMEZ, PEDROZO ALBERTO  
Determinación de la actividad del ion  
Sodio en las mezclas agua-sosa  
 Tesis de Maestría., D.E. Pg. Facultad de Químico, U.N.A.M.  
 México, 1982
- 11) CEDILLO, LUIS FELIPE  
Determinación de los límites de electroactividad en las -  
mezclas agua-hidróxido-alkalino, Tesis de licenciatura. Fa-  
 cultad de Química, U.N.A.M., México, 1981.
- 12) PASCAL, PAUL (D)  
Nouveau Traite de Chimie Minerale  
 Tome 12 (VANADIUM)  
 Masson et cie editeurs, 1964, Paris
- 13) BARIN, I and O. BNACK  
Thermodynamical Properties, Inorganic Sustances  
 Springer - Verlag, Berlin, 1973
- 14) DEAN, J.A. (ED)  
Lange's Handbook of Chemistry 11<sup>th</sup> ed.  
 Mc'gracu Hill, New York, 1973
- 15) SUKHOEVI, K.S., V.F. Anishin and G.A. Berezovskii  
Russian Journal of Physical Chemistry,  
 49 (9), 1449, 1975
- 16) VASIL'EVA I.A., I.S. Sukhishina, and R.F. Galabaeva  
J. Chem Thermodynamics 7, 319-328, 1975
- 17) VASIL'EVA I.A. and I.S. Sukhishina  
Russian Journal of Physical Chemistry  
 64 (9), 1284-1285, 1980
- 18) VASIL'EVA I.A. and R.F. Galabaeva  
Russian Journal of Physical Chemistry  
 61 (9), 1370-1371, 1977

- 19) BARD, ALLEN J. (Ed)  
Encyclopaedia of Electrochemistry of Elements  
Vol. VII Carbon and Vanadium  
Marcel Dekker, 1976, N.Y.
- 20) Journal of Chemical Society . Dalton Trans  
1 , 30-3, 1973