Revista Cubana de Química

2

MINISTERIO DE EDUCACION SUPERIOR

Vol. I. 1985

REVISTA CUBANA DE QUIMICA

Publicación Trimestral del Ministerio de Educación Superior auspiciada por la SOCIEDAD CUBANA DE QUIMICA.

Editada por la Dirección de Información Científico-Técnica, Universidad de Oriente

Vol. 1, No. 2. 1985

CONSEJO DE REDACCION

C.Dr.	José Antonio Fernández G.	Presidente
C.Dr.	María Luisa Estévez M.	Secretario
C.Dr.	Martha Sanfeliz P.	
C.Dr.	Catalina Bermúdez	
C.Dr.	Rubén Alvarez B.	
Lic.	Rafael Acevedo del Monte	
C.Dr.	Victor Julio Rodríguez	
Lic.	Hernán Vélez Castro	
C.Dr.	Vicente Vérez V.	
C.Dr.	Francisco Fernández Gómez	
Lic.	Rubén del Toro D.	
Lic.	Andrés Novoa	
C.Dr.	Tania Ochoa	

Responsable de Edición:	María Luz García F.
Redacción:	Onelia Martínez C.
Corrección:	Gloria Trincado F.
	María Rotger C.
	Irma Wettlin M.
Diseño de Portada:	Eduardo Allende I.
Mecanografía:	Gisela Hernández R.

La reproducción total o parcial de los artículos debe efectuarse con autorizacion del editor

SOLICITUD DE SUSCRIPCION EN EL EXTRANJERO

Ediciones Cubanas
Sud-dirección de exportación
Apartado No. 605
Ciudad de La Habana Cuba.

Precio en dólares (US$): América del Norte $15.00, América del Sur $15.00. Europa y otros $15.00
Cuatro numeros por año

SUMMARY

	- pág -
THE VARIABLE OF REACTION PROGRESS	1
CALCULATION OF THE FREE ENERGY CHANGES IN THE COURSE OF A CHEMICAL REACTION	7
INFLUENCE OF HEAT FLUX AND METAL TEMPERATURE ON THE KINETICS OF BRASS CORROSION IN SEA WATER	21
INFLUENCE OF HYDROGEN FLUX IN THE REDUCTION OF ALPHA IRON OXIDE (III)	29
COMPARISON OF TWO EXPERIMENTAL METHODS FOR THE STUDY OF THE KINETICS OF SUGAR OZONIZATION	37
MOSSBAUER AND IR SPECTRA AND MAGNETIC PROPERTIES OF TRIS (MORPHOLINEDITHIOCARBAMATE) IRON (III)	45
STUDY OF THE STRUCTURE OF FURAN COMPOUNDS BY CHEMICAL-PHYSICAL METHODS. PART I: SPECTROSCOPIC AND CONFORMATION. STUDY OF 1-FURYL-(2) ETHYLIDENE MALONONITRILE	49
AUTOMATIC SYSTEM OF DISPOSITION AND SEARCH OF SUBSTANCES KNOWING THEIR INFRARED SPECTRA	53
STUDY OF THE SYSTEM $CoCl_2$ - $NiCl_2$ - H_2O AT 30 °C	57
STUDY OF THE SYSTEM $Co(NO_3)_2$ - $Ni(NO_3)_2$ - H_2O AT 30 °C	62
CATHODIC BEHAVIOUR OF THE 70/30 CUPRONICKEL IN SEA WATER LAMINAR FLOW AND HEAT TRANSFER CONDITIONS	67
CORRELATIONS BETWEEN PARAMETERS INDICATING THE RELATION HYDROPHYLIC - LYPOPHYLIC OF SURFACE - ACTIVE AGENTS	73
ABOUT THE POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF GERMANIUM IN HCl AS SUPPORTING ELECTROLYTE	77
DETERMINATION OF Pb AND Cu POLLUTION IN REFINED SUGAR BY ANODIC STRIPPING VOLTAMETRY	87
DETERMINATION OF CHROMIUM IN SAMPLES OF BRINE OF THE ELECTROCHEMICAL ENTERPRISE "ELPIDIO SOSA"	93

Revista Cubana de Química, Vol. I, No. 2, 1985

Publicación trimestral del Ministerio de Educación Superior, auspiciada por la Sociedad Cubana de Química y editada por la Dirección de Informacion Científico-Técnica de la Universidad de Oriente

SUMARIO

LA VARIABLE DEL PROGRESO DE LA REACCION
E. Cuervo Blay 1

CALCULO DE LOS CAMBIOS DE LA ENERGIA LIBRE EN EL CURSO DE UNA REACCION QUIMICA
E. Cuervo Blay 7

INFLUENCIA DEL FLUJO DE CALOR Y LA TEMPERATURA DEL METAL SOBRE LA CINETICA DE CORROSION DEL LATON EN AGUA DE MAR
Briseida Fernández G., Tania M. Ochoa Z., Matilde Calzado N., Bibiana Sandianes V. 21

INFLUENCIA DEL FLUJO DE HIDROGENO EN LA REDUCCION DEL ALFA OXIDO DE HIERRO (III)
Juan García D., Ivonne Espinosa F. 29

COMPARACION DE DOS METODOS EXPERIMENTALES PARA EL ESTUDIO DE LA CINETICA DE OZONIZACION DE AZUCARES
Rafael Pérez R., Manuel Gómez M., Rubén Ramos L. 37

ESPECTROS IR Y MOSSBAUER Y PROPIEDADES MAGNETICAS DEL TRIS (MORFOLINDITIOCARBAMATO) HIERRO (III)
Moisés Huertemendía, Roberto Cao, Eduardo Pérez, Sergio García 45

ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DE COMPUESTOS FURANICOS POR METODOS QUIMICOS FISICOS. PARTE I: ESTUDIO ESPECTROSCOPICO Y CONFORMACIONAL DEL 1-FURIL-(2) ETILIDEN MALONONITRILO
Francisco Fernández G., Carolina Aguiar P. 49

SISTEMA AUTOMATIZADO DE ORDENACION Y BUSQUEDA DE SUSTANCIAS CONOCIENDO SUS ESPECTROS INFRARROJOS
Jorge Díaz, Rolando Aguilera, Manuel Betancourt, Nidia Sánchez, Elia Ortiz, Caridad Ortiz 53

ESTUDIO DEL SISTEMA $CoCl_2$ - $NiCl_2$ - H_2O A 30 °C
Martha Sanfeliz P., Irela Abella 57

ESTUDIO DEL SISTEMA $Co(NO_3)_2$ - $Ni(NO_3)_2$ - H_2O A 30 °C
Martha Sanfeliz P. Martha Caballero G., Alina Morales V. 62

COMPORTAMIENTO CATODICO DEL CUPRONIQUEL 70/30 EN AGUA DE MAR EN CONDICIONES DE TRANSFERENCIA DE CALOR Y FLUJO LAMINAR
A. Cabezas, J. Porto, V.S. Pajomov, Y. Martínez, A. Aguilar 67

CORRELACION ENTRE PARAMETROS INDICADORES DE LA RELACION HIDROFILICA-LIPOFILICA DE TENSIOACTIVOS
Marino R. Rodríguez, Mariela Ares 73

SOBRE LA DETERMINACION POLAROGRAFICA DE GERMANIO EN HCl COMO ELECTROLITO SOPORTE
J. Alpízar, A.I. Kaménev, P.K. Agasyan 77

DETERMINACION DE IMPUREZAS DE Pb y CU EN AZUCAR REFINO POR VOLTAMETRIA DE REDISOLUCION ANODICA
J. Alpízar, A.I. Kaménev 87

DETERMINACION DE CROMO EN MUESTRAS DE SALMUERA DE LA EMPRESA ELECTROQUIMICA "ELPIDIO SOSA"
Mayra Expósito N., Pedro Naranjo D., Ramona Galindo G. 93

LA VARIABLE DEL PROGRESO DE LA REACCIÓN

E. Cuervo Blay
Universidad Central Las Villas

Introducción

Probablemente este término ha sido utilizado por primera vez por el químico belga De Donder en sus trabajos relativos a la definición moderne de afinidad de reacción /1/ pero su empleo en las obras de termodinámica y química-física se observa solamente en las publicadas después del año 1950 /2/ especialmente en Europa. En las obras publicadas hasta 1960, su empleo es limitadísimo /3/, pero en los textos recientes su uso y aplicaciones son más amplios /4, 5, 6, 7/. Por este motivo, hemos considerado oportuno hacer un recuento de las ecuaciones que definen la variable del progreso o avance de la reacción y de sus aplicaciones, pues su empleo facilita el tratamiento teórico de algunos problemas, el cálculo de la composición de una mezcla reaccionante y, si ésta es gaseosa, la determinación de las presiones parciales de sus constituyentes en el curso de la reacción.

Presentado 15 de febrero 1985
© Universidad de Oriente

DEFINICION Y JUSTIFICACION

Considerando una reacción química cualquiera,

$$\alpha A + bB + \ldots \rightarrow mM + qQ + \ldots \qquad (1)$$

y siendo n_A, n_B, ... n_M, n_Q, ... los números de moles presentes en un instante dado, las variaciones de estos números en un proceso infinitesimal: dn_A, dn_B,... dn_M, dn_Q,..., son negativos para los reactivos, y positivos para los productos. Además, de acuerdo con la ecuación química de la reacción se cumplen las relaciones:

$$\frac{dn_A}{dn_B} = \frac{\alpha}{b} \qquad \frac{dn_B}{dn_M} = \frac{b}{m} \qquad \frac{dn_M}{dn_Q} = \frac{m}{q}$$

que permiten deducir la expresión:

$$-\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \ldots = \frac{dn_M}{m} = \frac{dn_Q}{q} = \ldots = d \qquad (2)$$

donde λ es la <u>variable del progreso o avance de la reacción</u>, denominada también <u>variable química y grado de reacción</u>. Los coe-

ficientes estequiométricos α, b,... m, α,... son, simplemente, números enteros positivos; además, dn_A, dn_B,... dn_M, dn_Q,... y λ se expresan en moles. Evidentemente, $d\lambda$ representa el número de moles que desaperecen o que se forman de una sustancia, inicial o final, respectivamente, cuyo coeficiente estequiométrico es la unidad. De la ecuación (2) se obtiene:

$$dn_A = -ad\lambda \qquad dn_M = md\lambda$$

$$dn_B = -bd\lambda \qquad dn_Q = qd\lambda$$

$$\cdots\cdots\cdots \qquad \cdots\cdots\cdots$$

$$dn_i = \pm v_i d\lambda \qquad (3)$$

Es decir, mediante una sola variable es posible expresar los números de moles consumidos o formados en el curso de una reacción química.

Una ecuación importante, donde se utiliza la variable λ, es la que expresa el cambio de energía libre en el curso de una reacción química. Esta se deduce de la ecuación general para un sistema abierto:

$$dG = SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \qquad (4)$$

donde μ_i y dn_i son el potencial químico y el incremento del número de moles de uno de los constituyentes del sistema, suponiendo la temperatura y la presión constantes:

$$dG_{TP} = \sum \mu_i dn_i$$

Esta ecuación se puede aplicar a un sistema cerrado donde se produce una reacción química en este caso:

$$dG_{TP} = \sum \mu_i dn_i \leqslant 0 \qquad (5)$$

donde μ_i y dn_i se refieren al potencial químico y a la variación del número de moles de una sustancia que se va consumiendo o formando en el sistema, cuya masa total es constante. Por consiguiente, la ecuación (5) se puede desarrollar en la forma:

$$dG_{TP} = \mu_M dn_M + \mu_Q dn_Q + \cdots$$

$$+ \cdots \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \cdots \leqslant 0$$

y utilizando las relaciones (3), se le puede expresar en función de una sola variable independiente,

$$dG_{TP} = (m\mu_M + q\mu_Q + \cdots -$$

$$- \alpha\mu_A - b\mu_B \cdots)d\lambda \leqslant 0$$

esta ecuación se puede escribir en la forma abreviada:

$$dG_{TP} = (\sum \nu_i \mu_i)d \qquad (6)$$

donde ν_i es el coeficiente estequiométrico de la sustancia i, que va precedido del signo + si es un producto de la reacción y del signo - si es un reactivo.

La introducción de λ en las ecuaciones diferenciales presenta la dificultad de que, generalmente, no es posible integrar formalmente dichas ecuaciones, como ocurre con la (6), por ser los potenciales químicos función de λ. Por este motivo, es conve-

niente efectuar la integración simultánea de las ecuaciones contenidas en la expresión (2), para obtener otra relación que define λ en una forma más adecuada para algunas aplicaciones:

$$\frac{n_A^o - n_A}{a} = \frac{n_B^o - n_B}{b} = \cdots = \frac{n_M - n_M^o}{m} = \frac{n_Q - n_Q^o}{q} = \cdots = \lambda \qquad (7)$$

De estas ecuaciones, se deduce que el número de moles presentes en la mezcla reaccionante de una sustancia cualquiera i en el tiempo t es:

$$n_i = n_i^o \pm \nu_i \lambda \qquad (8)$$

donde n_i^o es el número de moles iniciales y ν_i es el correspondiente coeficiente estequiométrico, precedido del signo + cuando i es un producto y del signo - cuando i es un reactivo.

Si los números de moles iniciales de los reactivos son arbitrarios y se puede suponer que la reacción ocurre solamente en un sentido, ésta terminará cuando uno de los reactivos (sustancia limitante) sea consumido totalmente; en este caso el valor final de $\lambda = \lambda_\infty$ dependerá de la masa inicial del reactivo en defecto. En la sección siguiente, vamos a discutir los valores extremos de la variable λ.

Valores límites de λ

De cualquiera de las ecuaciones (2) ó (7), se deduce inmediatamente que el valor límite inferior de λ es $\lambda_o = 0$. El límite superior λ_∞ está determinado: (a) por las masas relativas iniciales de los reactivos y (b) por la naturaleza del estado final del sistema, o sea, por la existencia o no de un equilibrio entre los reactivos y los productos.

Supongamos que los reactivos se mezclan en proporción no estequiométrica y que la reacción es prácticamente completa de izquierda a derecha. Aplicando la ecuación (8) al reactivo cuya masa está en defecto, haciendo $n_i = 0$ y $\lambda = \lambda_\infty$, se obtiene:

$$\lambda_\infty = \frac{n_i^o}{\nu_i}$$

es decir, el valor límite superior de λ depende de la masa del reactivo en defecto y, en tales condiciones, λ_∞ no es característico de la reacción. Por este motivo, para la discusión de los procesos químicos con auxilio de la variable λ y la deducción de consecuencias de carácter general, es conveniente suponer que los reactivos se mezclan en proporción estequiométrica. Esta condición está expresada por las relaciones:

$$n_A^o = c\alpha, \quad n_B^o = cb, \ldots \quad n_i^o = c\nu_i \qquad (9)$$

donde c es una constante de proporcionalidad, inferior o superior a la unidad. Introduciendo las relaciones (9) en la expresión (7)

$$\frac{c\alpha - n_A}{a} = \frac{cb - n_B}{b} = \frac{n_M - n_M^o}{m} =$$

$$= \frac{n_Q - n_Q^o}{q} = \lambda \qquad (10)$$

Según estas ecuaciones, los números de moles presentes en una mezcla reaccionante en un instante dado son:

$$n_A = \alpha(c - \lambda) \qquad n_M = n_M^o + m\lambda$$
$$n_B = b(c - \lambda) \qquad n_Q = n_Q^o + q\lambda$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$n_i = \nu_i(c - \lambda) \qquad n_f = n_f^o + \nu_f\lambda \qquad (11)$$

Para los productos de la reacción se puede considerar, $n_M^o = n_Q^o = \ldots = 0$, porque estas masas no toman parte en la relación. Cuando no se produce equilibrio entre los productos y los reactivos, en el estado final, $n_i = 0$; sustituyendo este valor en la ecuación:

$$n_i = \nu_i(c - \lambda)$$

y haciendo, $\lambda = \lambda_{\infty}$, se obtiene:

$$\lambda_{\infty} = c \qquad (12)$$

De acuerdo con las relaciones (9), si $c = 1$ mol, o sea, cuando las masas iniciales de los reactivos, en moles, son numéricamente iguales a los coeficientes estequiométricos, el límite superior, $\lambda_{\infty} = 1$. Por tanto, para muchas discusiones de carácter general es conveniente considerar que los valores límites de la variable λ son 0 y 1, o también que $n_i^o = \nu_i$.

Composición de la mezcla reaccionante

Para deducir una expresión general y muy sencilla de la fracción molar de un constituyente de una mezcla reaccionante en función de la variable λ, no es necesario establecer limitaciones con respecto a los números de moles iniciales en el sistema.

El número de moles de un constituyente de una mezcla reaccionante está expresado por la ecuación general (8):

$$n_i = n_i^o \pm \nu_i\lambda$$

y el número total de moles en la mezcla reaccionante en el mismo instante es:

$$n_t = \Sigma n_i = \Sigma (n_i^o \pm \nu_i\lambda) =$$
$$= n_t^o \pm \Delta\nu \cdot \lambda \qquad (13)$$

donde n_t^o es el número total de moles iniciales y,

$$\Delta\nu = (m + q + \ldots) - (a + b + \ldots)$$

Por tanto, la fracción molar del constituyente i en un instante cualquiera en el curso de la reacción es, $x_i = n_i/n_t$, o sea:

$$x_i = \frac{n_i^o \pm \nu_i\lambda}{n_t^o + \Delta\nu\lambda} \qquad (14)$$

Debe observarse que en esta ecuación la única variable es λ. Cuando los reactivos se hallan en proporción estequiométrica y los productos no están presentes en la

mezcla inicial, los números de moles iniciales están dados por:

$$n_i^o = c\nu_i \qquad n_t^o = c(\alpha + b + \ldots) \tag{15}$$

Para el proceso antes seleccionado, donde los números de moles reaccionantes iniciales son iguales a los coeficientes estequiométricos, c = 1 mol y $\lambda_{oo} = 1$; en este caso:

$$n_i^o = \nu_i \qquad n_t^o = \alpha + b + \ldots \tag{16}$$

Presión parcial de un constituyente de la mezcla

Si la mezcla reaccionante está constituida por gases de comportamiento prácticamente ideal, es fácil calcular la presión parcial de un constituyente; podemos considerar dos casos:

a) Cuando el número de moles no varía en el curso de la reacción ($\Delta\nu = 0$) y ésta se desarrolla a volumen constante, la presión total (P) del sistema será constante; entonces, la presión parcial de un constituyente de la mezcla se puede evaluar utilizando primero la ecuación (14) y aplicando después la ley de Dalton, $p_i = x_i P$.

b) Para una reacción en fase gaseosa a volumen constante, cuando $\Delta\nu \neq 0$, la presión parcial de un constituyente se calcula directamente mediante la ecuación:

$$p_i = n_i \frac{RT}{V} = (n_i^o \pm \nu_i \lambda) \frac{RT}{V} \tag{17}$$

donde RT/V es constante e igual a, P_o/n_t^o, siendo P_o la presión total inicial de la mezcla reaccionante. Evidentemente, la ecuación (17) es válida en todo caso y es la más adecuada para el cálculo de las presiones parciales. Por ejemplo: mezclando 0,5 moles de hidrógeno con 0,5 moles de yodo a 400 °C a la presión de 0,8 at, se produce la reacción:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$$

Calcular:
a) los números de moles, b) las fracciones molares y c) las presiones parciales cuando $\lambda = 0{,}2$ moles.

Si identificamos los constituyentes del sistema H_2, I_2 y HI por los números 1, 2 y 3 respectivamente, o sea:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$$
$$(1) \qquad (2) \qquad (3)$$

se tiene:

$n_1^o = 0{,}5$, $n_2^o = 0{,}5$,

$n_3^o = 0$, $n_t^o = 1{,}0$

$\nu_1 = 1$, $\nu_2 = 1$,

$\nu_3 = 2$, $\Delta\nu = 0$.

a) Los números de moles están dados por:

$$n_i = n_i^o \pm \nu_i \lambda$$

Cuando λ = 0,2 moles:

$n_1 = n_2 = 0,5 - 0,2 = 0,3$ moles

$n_3 = 2 \times 0,2 = 0,4$ moles

$n_1 + n_2 + n_3 = 2 \times 0,3 + 0,4 =$

$= 1,0$ mol

b) Las fracciones molares son:

$$x_1 = x_2 = \frac{0,3}{1,0} = 0,3$$

$$x_3 = \frac{0,4}{1,0} = 0,4$$

$x_1 + x_2 + x_3 = 2 \times 0,3 + 0,4 = 1,0$

c) Siendo $p_i = x_i P$ y $P = 0,8$ at, resulta:

$p_1 = p_2 = 0.3 \times 0.8 = 0.24$ atm

$p_3 = 0.4 \times 0.8 = 0.32$ atm

$p_1 + p_2 + p_3 = 2 \times 0,24 + 0,32 =$

$= 0,80$ at

Bibliografía

1. DE DONDER: L'Affinité. París, 1927, 1931, 1934.
2. EMSCHWILLER, G.: Chimie Physique. Tome I, Paris, 1951.
3. ZEMANSKY, M.W.: Heat and Termodynamics. New York, 1957.
4. KIRKWOOD, J.G.: Chemical Termodynamics. New York, 1961.
5. EVERDELL, M.H.: Introduction to Chemical Termodynamics, London, 1965.
6. GUGGENHEIM, E.A.: Termodynamics. Amsterdam, 1966.
7. GUERASIMOV et al.: Curso de Química-Física. Tomo I, Moscu, 1971.

CALCULATION OF FREE ENERGY CHANGES IN THE COURSE OF A CHEMICAL REACTION

E. Cuervo Blay
Universidad Central de Las Villas

Introduction

In order to find a general expression for the free energy (thermodynamic potential of Gibbs) change in the course of a reversible chemical reaction,

$$aA + bB + \ldots \qquad mM + qQ + \ldots$$

we must utilize as mathemathical recourse the progress or advencement variable of the reaction /1, 2, 3/, which is defined by the basic equation:

$$-\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \ldots = \frac{dn_M}{m} = \frac{dn_Q}{q} = \ldots = d\lambda \qquad (1)$$

From this relation we conclude that the variation of the number of moles of any constituent in the reacting mixture during an infinitesimal process is:

$$dn_i = \pm \nu_i d$$

in which ν_i is the stoichiometric coefficient (a, b,...) for the reactants hold the sign - and for the products the sign +. By means of simultaneous integration of the equations implicated in expression (1) we obtain another relation more convenient for some applications:

$$\frac{n_A^\circ - n_A}{a} = \frac{n_B^\circ - n_B}{b} = \ldots = \frac{n_M - n_M^\circ}{m} = \frac{n_Q - n_Q^\circ}{q} = \ldots = \lambda \qquad (2)$$

where n_A° , n_B°,... are the initial numbers of moles in the system and n_A, n_B,... are the actual numbers of moles at a given instant /4/. The condition of stoichiometric proportion for the reactants is given by the relations:

Presentado: 15 de febrero 1985

© Universidad de Oriente

$$n_A^\circ = ca, \quad n_B^\circ = cb, \ldots \quad n_i^\circ = cv_i \tag{3}$$

in which c is a proportionality constant. Furthemore, it is convenient to assume that $n_M^\circ = n_Q^\circ = \ldots = 0$, because these masses do not partake with the reaction. In the specificated conditions the expression (2) takes the form:

$$\frac{ca - n_A}{a} = \frac{cb - n_B}{b} = \ldots = \frac{n_M}{m} = \frac{n_Q}{q} = \ldots = \lambda \tag{4}$$

Whence, the actual numbers of moles of one initial substance and one final in the reacting mixture at given instant are, respectively:

$$n_i = v_i(c - \lambda) \qquad n_f = v_f\lambda \tag{5}$$

According to the first of the above mentioned equations, the limiting values inferior and superior of the variable λ are, respectively, $\lambda_o = 0$ $(n_i = n_i^\circ = cv_i)$ and $\lambda_\infty = c$ $(n_i = 0)$.

GENERAL ISOTHERM OF REACTION

The free energy change which we desire to calculate is the difference between the free energy of a reacting mixture in an arbitrary of final state, that may or may not be the final state of equilibrium, and the free energy of the initial mixture. This difference may be formulated at a determined temperature and pressure, in the following form:

$$\begin{aligned}\Delta G_{TP} = {} & (n_M\mu'_M + n_Q\mu'_Q + \ldots + n_A\mu'_A\ n_B\mu'_B + \ldots) \\ & -(n_A^\circ\mu_A + n_B^\circ\mu_B + \ldots)\end{aligned} \tag{6}$$

where the symbols of type μ_i and μ'_i express the chemical potentials of the substances in the initial and final states, respectively. The numbers of moles that satisfy the equation (6), in the specificated conditions, are given by the equations (3) and (5); by the corresponding substitutions, we obtain:

$$\begin{aligned}\Delta G_{TP} = {} & (m\mu'_M + q\mu'_Q + \ldots)\lambda + (a\mu'_A + b\mu'_B + \ldots)(c - \lambda) \\ & -(a\mu_A + b\mu_B + \ldots)c\end{aligned} \tag{7}$$

In this equation appears the constant c because we assumed as arbitrary the mass of the reacting mixtures; in other words, because ΔG_{TP} is an extensive property.

To carry out the indicated product in equation (7) and re-grouping terms:

$$\begin{aligned}\Delta G_{TP} = {} & (m\mu'_M + q\mu'_Q + \ldots - a\mu'_A - b\mu'_B \ldots)\lambda + \\ & c(a\mu'_A + b\mu'_B + \ldots - a\mu_A - b\mu_B \ldots)\end{aligned} \tag{8}$$

The above expression may be written:

$$\Delta G_{TP} = (m\mu'_M + q\mu'_Q + \ldots - a\mu'_A - b\mu'_B \ldots)\lambda + c[a(\mu'_A - \mu_A) + b(\mu'_B - \mu_B) + \ldots] \qquad (9)$$

If the symbols of chemical potentials are replaced by expressions of the form:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \qquad \mu'_i = \mu_i^o + RT \ln a'_i$$

the equation (9) is transformed in:

$$\Delta G_{TP} = (m\mu^o_M + q\mu^o_Q + \ldots - a\mu^o_A - b\mu^o_B \ldots)\lambda + \lambda RT \ln \frac{(a'_M)^m (a'_Q)^q \ldots}{(a'_A)^a (a'_B)^b \ldots} + cRT\left[a \ln \frac{a'_A}{a_A} + b \ln \frac{a'_B}{a_B} + \ldots\right]$$

In this equation the difference between the standard chemical potentials is, $\Delta G^o = -RT \ln K$; to carry out this replacement the right side member of the equation may be reduced to three terms:

$$\Delta G_{TP} = -\lambda RT \ln K + \lambda RT \ln \left(\frac{a_M^m \cdot a_Q^q \ldots}{a_A^a \cdot a_B^b \ldots}\right)_f + cRT \ln \frac{(a_A^a \cdot a_B^b \ldots)_f}{(a_A^a \cdot a_B^b \ldots)_i} \qquad (10)$$

in which i and f refer to initial and final states. This equation may be written in a more simple and convenient form extracting the common factor λ RT and representing the activity quotient corresponding to final state by J_a:

$$\Delta G_{TP} = \lambda RT(\ln J_a - \ln K) + cRT \ln \frac{(a_A^a \cdot a_B^b \ldots)_f}{(a_A^a \cdot a_B^b \ldots)_i} \qquad (11)$$

For a gaseous mixture of ideal or practically ideal comportment the equation (11) may be applied in the form:

$$\Delta G_{TP} = \lambda RT(\ln J_p - \ln K_p) + cRT \ln \frac{(p_A^a \cdot p_B^b \ldots)_f}{(p_A^a \cdot p_B^b \ldots)_i} \qquad (12)$$

where p_A, p_B,... are the partial pressures of the reacting gases and J_p is also defined in terms of the partial pressures of all constituents of the final system:

$$J_p = \left(\frac{p_M^m \cdot p_Q^q \ldots}{p_A^a \cdot p_B^b \ldots}\right)_f$$

The equations (11) and (12) are applicable specially to reversible reactions, to determine the free energy changes produced when the reactants are mixed and the reaction develops to an arbitrary state, determined by the value of λ, that may be the correspondent to final

equilibrium, λ_e. When $\lambda = \lambda_e$, to result in, $J_c = K$, and $J_p = K_p$; in this case the equations (11) and (12) are reduced to:

$$\Delta G_{TP} = cRT \ln \frac{(a_A^a . a_B^b \ldots)_f}{(a_A^a . a_B^b \ldots)_i} \qquad (13)$$

$$\Delta G_{TP} = cRT \ln \frac{(p_A^a . p_B^b \ldots)_f}{(p_A^a . p_B^b \ldots)_i} \qquad (14)$$

those that determine the meximum free energy decrease in the reaction.

REMARKS ABOUT THE VAN'T HOFF ISOTHERM

The classic reaction isotherm of van't Hoff is derived easily utilizing also the method of progress veriable of the reaction. For this purpose we must apply the general equation (8) to a reaction in which the conversion of the initial substances into final ones is virtually complete; in this case, $\lambda = \lambda_\infty = c$, and the present substances in the initial and final states are different: A,B,... and M, Q,... respectively, which permit to represent the chemical potentials by symbols of the same type. Then the equation (8) is reduced to:

$$\Delta G_{TP} = c(m\mu_M + q\mu_Q + \ldots - a\mu_A - b\mu_B \ldots) \qquad (15)$$

By substitution of symbols of chemical potentials for expressions of the form:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

we obtain,

$$\Delta G_{TP} = c(m\mu_M^\circ + q\mu_Q^\circ + \ldots - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ \ldots) + cRT \ln \frac{(a_M^m . a_Q^q \ldots)_f}{(a_A^a . a_B^b \ldots)_i}$$

But the difference between the standard chemical potentials is $\Delta G^\circ = -RT \ln K$; whence:

$$\Delta G_{TP} = -cRT \ln K + cRT \ln \frac{(a_M^m . a_Q^q \ldots)_f}{(a_A^a . a_B^b \ldots)_i} \qquad (16)$$

That is the reaction isotherm of van't Hoff for its application it is convenient to write it in the form:

$$\Delta G_{TP} = cRT \left[\ln \frac{(a_M^m . a_Q^q \ldots)_f}{(a_A^a . a_B^b \ldots)_i} - \ln K \right] \qquad (17)$$

More briefly:

$$\Delta G_{TP} = cRT \left[\ln (\Pi_a)_f / (\Pi_a)_i - \ln K \right]$$

The inclusion of constant c in the previous equations is important to remark that ΔG_{TP} is an extensive property; however, in the books of physical chemistry and chemical thermodynamics is generally not included. In the equations (15), (16) and (17) we indicated by the sub-indixes i, f, that activities included in parenthesis correspond to two different states, initial and final. It is convenient to note that in some texts of wide diffusion the interpretation of activity quotient of van't Hoff isotherm is stated in erroneous form /5/.

According to conditions introduced in the derivation of van't Hoff isotherm, this only expresses the variation of free energy when the transformation of the initial substances into final ones is completed at specificated temperature and pressure. If the equilibrium constant K is very large, the activities (and concentrations) of the initial substances will be very small in the final state of equilibrium, when the reaction is a natural spontaneous process; in this case the value of ΔG_{TP} calculated by equation (7) represents, with good approximation, the free energy change in the spontaneous reaction. For example, the van't Hoff isotherm may be utilized to calculate ΔG_{TP} in the reaction:

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\ H_2O(g)$$

at 2 000 ^oK when this is a spontaneous process, because at indicated temperature, $K_p = 1{,}55 \times 10^7\ atm^{-1}$.

However, considering the reaction:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2\ HI(g)$$

at 800 ^oK, the equilibrium constant for direct reaction is, $K_1 = 37{,}2$, and for the opposed reaction, $K_2 = 0{,}0269$. Whence if direct reaction or opposed is developed spontaneously to equilibrium the final concentrations of reactants will be considerable and the value of ΔG_{TP} given by the van't Hoff isotherm does not correspond to experimental reaction, but to complete transformation of initial substances into final ones when the aforesaid transformation is conducted as a quasistatic process. The values of ΔG_{TP} given by the van't Hoff isotherm are justified because the referred equation was derived by van't Hoff with the recourse of the "equilibrium box" devised by him for treating theoretically the chemical reactions as thermodynamically reversible processes.

In the works published in recent times the van't Hoff isotherm is generally derived expressing ΔG_{TP} for a chemical reaction as function of chemical potentials and of variation of the numbers of moles since at T and P constants the free energy, and whence ΔG, are homogeneous first degree functions of the number of moles present and of their nature. In this work we have expressed, by equation (8), ΔG_{TP} as function of the

chemical potentials and the progress variable of reaction, which values determine the actual numbers of moles of all substances in the reacting mixture at specificated state. The equation (8) has special importance because by means of it, it is possible to derive the classical isotherm of van' t Hoff and the equation which in this work we have called general isotherm of reaction, because it expresses the free energy change in a reversible chemical reaction when the reactants are mixed and the reaction proceeds spontaneously to determinate state, that may or may not be the final equilibrium state. For the reversible reactions in gaseous mixtures of ideal behavior the general isotherm of reaction lets us construct easily the curve of ΔG_{TP} vs. λ , that exhibits a minimum given by equation (14).

SLOPE OF THE CURVE G_{TP} VS.λ

For the plot of the curve that relates G_{TP} vs. λ it is necessary first to examine the characteristics of the equation of the slope of the curve, that is represented by the derivate, $(dG/d\lambda)_{TP}$. It is an interesting fact that this slope equation was obtained some years ago, that is to say, before the equation of the curve G_{TP} vs λ was found, which is first discussed in this work with the name of general isotherm of reaction. The expression of $(dG/d\lambda)_{TP}$ and the most significant values of the slope of the curve given by the general isotherm are discussed, for example, in the books by Guerasimov /3/ and Zemansky /6/, however, owing to the exceptional importance that assumes the slope equation in this work, immediately we discussed briefly that equation and its consequences.

The general equation for a homogeneous system of severel components,

$$dG = -SdT + VdP + \Sigma \mu_i dn_i$$

is applicable to a homogeneous mixture in which a chemical reaction occurs. In this case, when the temperature and the pressure are constant, the equation is transformed into:

$$dG_{TP} = (\Sigma \nu_i \mu_i) d\lambda \qquad (18)$$

Whence:

$$\left(\frac{dG}{d\lambda}\right)_{TP} = \Sigma \nu_i \mu_i = m\mu_M + q\mu_Q + \ldots - a\mu_A - b\mu_B \ldots \qquad (19)$$

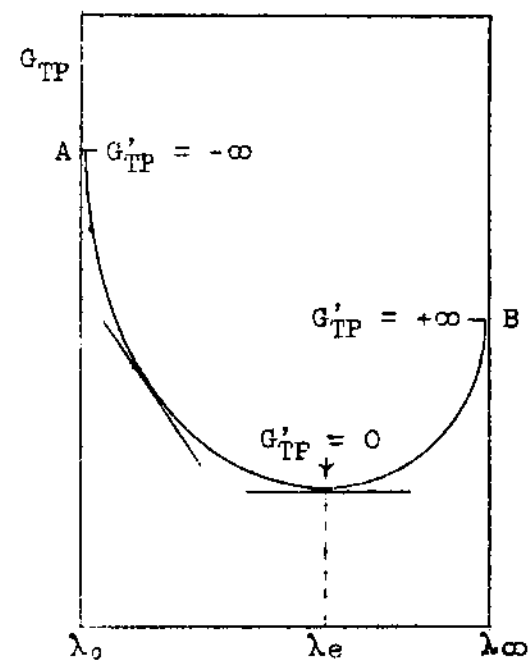
By substituting in this expression the chemical potentials per equations of the form, $\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i$, where a_i is the activity of the constituent i, we obtain easily:

$$\left(\frac{dG}{d\lambda}\right)_{TP} = -RT \ln K + RT \ln \left(\frac{a_M^m \cdot a_Q^q \ldots}{a \quad b} \right) \qquad (20)$$

This is the equation that we must examine here. It is important to observe that the slope in a point of the curve G_{TP} vs λ is defined by the value of λ, that also defines the composition of the reacting mixture and consequently the activities of reactants and products in such a mixture in a given instant. These are the quantities that appear in the equation (20) in the activity quotient, that is identical to equilibrium constant K of the reaction when this is complete. To facilitate the use of equation (20) we usually write it

$$\left(\frac{dG}{d\lambda}\right)_{TP} = RT\left[\ln\left(\frac{a_M^m \cdot a_Q^q \cdots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdots}\right)_\lambda - \ln K\right] \qquad (21)$$

The right side member of the equation (21) is similar, by its form, to the right side member of the van't Hoff isotherm (17); for this motive some authors had attempted to establish a relation between the two equations, but according to our considerations about each of these equations it is possible to affirm that both of them are <u>essentially different</u> for two reasons: (a) because in equation (21) the activity quotient is referential to all constituents present in a phase and stage of the system, whilst in the van't Hoff isotherm the denominator and numerator of activity quotient is referential to the substances present in the initial and final phases of the system, respectively; (b) because the derivative, $(dG/d\lambda)_{TP}$, is an intensive property whilst G_{TP} is an extensive property, whose magnitude is determinated by the stoichiometric proportionality coefficient c.



<u>Notable Values of Slope</u>. Some interesting results of the application of the equation (21) are the following:

a) When the chemical reaction begins ($\lambda = 0$) the activity partial pressures of the products M, Q,... are null; in this case evidently:

$$\left(\frac{dG}{d\lambda}\right)_{TP} = -\infty$$

b) When chemical equilibrium is established ($\lambda = \lambda_e$) the activity quotient is identical to the constant K and we obtain:

$$\left(\frac{dG}{d\lambda}\right)_{TP} = 0$$

c) Supposing the reaction is completed ($\lambda = \lambda_{\infty} = c$) the activities, the concentrations or the partial pressures of the reactants A, B, ... are null; in consequence:

$$\left(\frac{dG}{d\lambda}\right)_{TP} = +\infty$$

According to the above mentioned results the curve of G_{TP} vs. λ belongs to the type represented in figure 1, where G'_{TP} is the symbol of the slope, $(dG/d\lambda)_{TP}$.

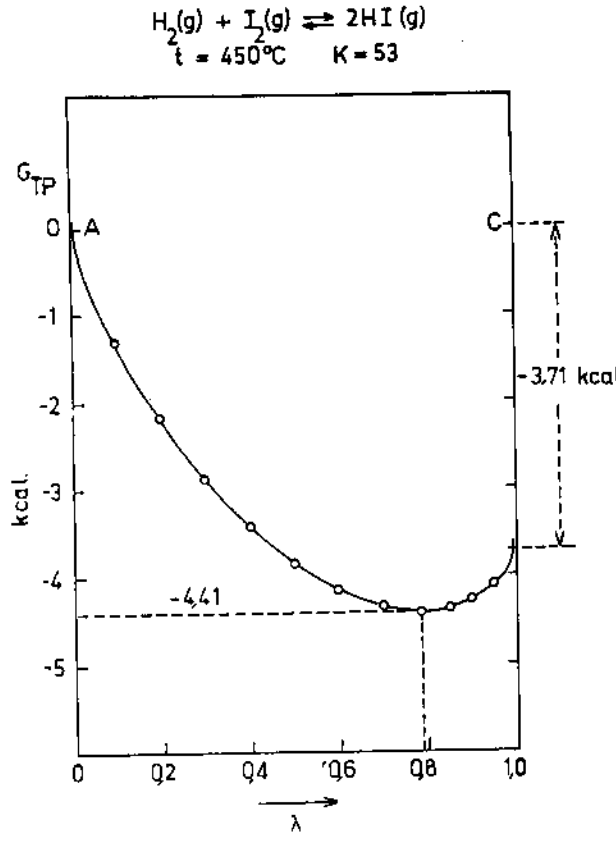


Figure 1

APPLICATION OF GENERAL ISOTHERM OF REACTION

Among the reversible reactions in the gaseous phase well studied up to date, we have selected the following, in account of its general form:

$$\underset{(1)}{H_2(g)} + \underset{(2)}{I_2(g)} = 2\ \underset{(3)}{HI(g)} \qquad (22)$$

This reaction has been investigated exhaustively in the works by Bodenstein /7/, Kistiakwosky /8/, Taylor and Crist /9/ and other scientists. The equilibrium constant for the reaction may be written:

$$K = \frac{p_3^2}{p_1 \cdot p_2} = \frac{n_3^2}{n_1 \cdot n_2} \qquad (23)$$

That is, it may expressed in terms of the numbers of moles in equilibrium; its value at a given temperature suffers some change with the total pressure on the system, due to deviations from ideal behavior. At the temperature of 450 °C and pressures of about 1 atm may be assumed, K = 53.

Supposing that reactants are in stoichiometric proportions, the equilibrium conversion is defined from any reactant by:

$$z = \frac{n_i^o - n_i}{n_i^o}$$

For reaction (22) read from left to right at 450 °C, z_e = 0,7846. From above mentioned expression that, in general, defines z we obtain:

$$n_i = n_i^o (1 - z) = cv_i (1 - z)$$

Eliminating n_i between this equation and (5), namely: $n_i = v_i(c - \lambda)$ it is demonstrated that, $\lambda = cz$; when c = 1 mol the variable λ is numerically equal to conversion z.

In order to construct the curve of ΔG_{TP} vs. λ it is necessary to apply the equation (12) separately to each of the two opposed reactions represented by (22).

a) When initial substances are hydrogen and iodine, the equation (12) takes the form:

$$\Delta G_{TP} = \lambda RT \left[\ln \left(\frac{n_3^2}{n_1 \cdot n_2} \right)_f - \ln K \right] + cRT \ln \frac{(n_1 \cdot n_2)_f}{(n_1 \cdot n_2)_1} \quad (24)$$

At 450 °C, T = 723 °K and the equilibrium constant K = 53; furthermore, we may suppose c = 1 mol and, whence, $\lambda = z$. In this case the actual number of moles in any (transitory or equilibrium) state are given by equation (5) in the form:

$$n_1 = n_2 = 1 - \lambda \ , \qquad n_3 = 2\lambda \ .$$

By substitution in the equation (24) different values of λ (0,1, 0,2, ... λ_e) and the correspondent values of n_1, n_2 and n_3, the following results are obtained:

TABLE 1

ΔG_{TP} in kcal

	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,7846
$-\Delta G_{TP}$	1,31	2,18	2,87	3,42	3,85	4,16	4,35	4,41

b) For the hydrogen iodide dissociation the equation (12) is applied in the form:

$$\Delta G_{TP} = \lambda' RT \left[\ln \left(\frac{n_1 \cdot n_2}{n_3^2} \right)_f - \ln K'' \right] + cRT \ln \frac{(n_3^2)_f}{(n_3^2)_1} \quad (25)$$

For convenience we maintain the same notation to identify the number of moles of each substance, which are calculated by equations:

$$n_3 = 2(1 - \lambda') \qquad n_1 = n_2 = \lambda'$$

Where $\lambda' = 1 - \lambda$. For the dissociation of HI at 450 °C, K' = 1/53 = = 0,01886; of course c = 1 mol.

The results of application of the equation (25) are:

TABLE 2

ΔG_{TP} in kcal

λ'	0,05	0,10	0,15	0,2154
ΔG_{TP}	0,39	0,56	0,66	0,697

With the data of tables 1 and 2 the curve represented in figure 2 was obtained. The position of the point B in the graph is determined by the difference between the free energy changes produced when the two opposed reactions developed spontaneously at 450 °C to equilibrium, according to tables 1 and 2 this difference is:

-4,41 - (-0,70) = -3,71 kcal, that is, the distance BC.

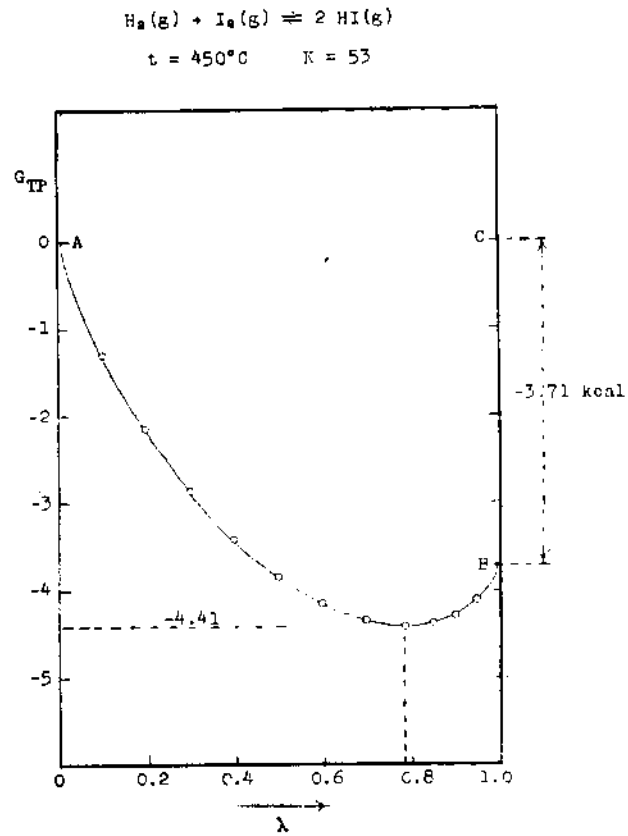


Figura 2

THE USE OF THE VAN'T HOFF ISOTHERM

The difference, ΔG_{TP}= -3,71 kcal, is the unique free energy change that may be calculated by the classic van't Hoff isotherm; that form of this equation for the reaction of iodine with hydrogen is:

$$\Delta G_{TP} = cRT\left[\ln \frac{(n_3^2)_f}{(n_1 \cdot n_2)_i} - \ln K\right] \qquad (26)$$

For the initial state (λ = 0), $n_1 = n_2$ = 1 mol, and for the final state (λ = 1), n_3 = 2 moles; furthermore, T = 723 °K, K = 53 and c = 1 mol.

Whence:

$$\Delta G_{TP} = 4,575 \times 723(\log 4 - \log 53) = -3\,712 \text{ cal}$$

That is, -3,71 kcal. The van't Hoff isotherm may be applied likewise to the opposite reaction (transformation of 2 moles of HI into $H_2 + I_2$), with the result, $\Delta G_{TP} = +3,71$ kcal; this positive value hints that the supposed transformation (total conversion of 2 moles of HI into $H_2 + I_2$ at 450 °C) is impossible, which is correct. But the van't Hoff isotherm is inadequate to determine the free energy changes that occur at 450 °C in the dissociation of HI and the reaction of H_2 with I_2 to equilibrium. However, by means of general isotherm of reaction we find previously that the aforementioned free energy changes are respectively, -0,70 and -4,41 kcal, when in both reactions participated two moles.

ESTERIFICATION REACTION

The constancy of calculated value for the equilibrium constant of various reactions of this type, by the examination of reacting mixtures of very different composition, show that deviations from ideal behavior of such liquid mixtures are not large /3, 10/. For a reaction of esterification of the type:

$$\underset{(1)}{R_1COOH} + \underset{(2)}{R_2OH} \rightleftharpoons \underset{(3)}{R_1COOR_2} + \underset{(4)}{H_2O}$$

the thermodynamic constant of equilibrium,

$$K = \frac{a_3 \cdot a_4}{a_1 \cdot a_2}$$

when the behavior of the mixture is ideal, may be expressed in terms of molar fractions or the number of moles:

$$K_x = \frac{x_3 \cdot x_4}{x_1 \cdot x_2} = \frac{n_3 \cdot n_4}{n_1 \cdot n_2} = K_n$$

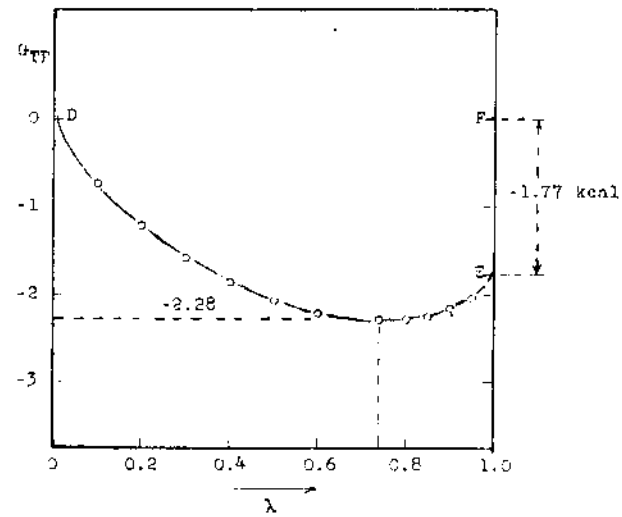


Figura 3

Whence, the general isotherm of reaction may be applied easily to an esterification reaction in the form:

$$\Delta G_{TP} = \lambda RT \left[\ln \left(\frac{n_3 \cdot n_4}{n_1 \cdot n_2} \right)_f - \ln K_n \right] + cRT \ln \frac{(n_1 \cdot n_2)_f}{(n_1 \cdot n_2)_i} \quad (27)$$

The graph of figure 2 has been plotted with the results of application of the equation (23) at 428 °K (155 °C) to esterification of phenylacetic acid with isobutyl alcohol:

$$C_6H_5CH_2\text{-}COOH + (CH_3)_2CH\text{-}CH_2OH \rightleftharpoons C_6H_5CH_2\text{-}COOC_4H_9 + H_2O$$

At the indicated temperature $K_n = 8$ and $z_e = 0{,}7385$, according to Menschutkim /11/. With this data we obtain for λ_e, $\Delta G_{TP} = -2{,}28$ kcal. The free energy changes in the esterifications are relatively small; in the reaction between acetic acid and ethanol until equilibrium $\Delta G_{TP} = -1{,}87$ kcal at 428 °K.

THE USE OF THE VAN'T HOFF ISOTHERM

When this equation is applied to a reaction of esterification it takes the form:

$$\Delta G_{TP} = cRT \left[\ln \frac{(n_3 \cdot n_4)_f}{(n_1 \cdot n_2)_i} - \ln K \right] \quad (28)$$

Assuming that, c = 1 mol, we have, $(n_1 \cdot n_2)_i = 1$, and since the reaction is supposed complete, $(n_1 \cdot n_2)_f = 1$; in consequence, for this type of reaction, at any constant total pressure, the van't Hoff equation is reduced to:

$$\Delta G_{TP} = RT \ln K = \Delta G_T^\circ$$

According to this equality the difference EF represented in the figure 2 is, in this case: $\Delta G_{TP} = -1{,}77$ kcal.

REFERENCES

1. CUERVO BLAY, E.: La variable del progreso de la reacción. Universidad Central, Santa Clara, 1979.

2. EMSCHWILLER, G.: Chemie Physique, Tome I, p. 103. Presses Universitaires de France, Paris, 1951.

3. GUERASIMOV, et al.: Curso de Química Física, Tomo I, pp. 266-290, Editorial Mir, Moscu, 1971.

4. KIRKWOOD, J.G.: Chemical Thermodynamics. pp. 100-103, Mc Graw Hill Book Co. New York, 1961.

5. GLASSTONE, S.: Thermodynamics for Chemists. pp. 345-346, D. Van Nostrand, New York, 1946.

6. ZEMANSKY, M.W.: Heat and Thermodynamics. p. 332, Mc Graw Hill Book Co., New York, 1957.

7. BODENSTEIN, M.: Zeitsch. Physic. Chem., 1897.

8. KISTIAKWOSKY, G.B.: J. Am. Chem. Soc., 1928.

9. TAYLOR, A.H. and R.H. CRIST: J. Am. Chem. Soc., 1941.

10. MOELWYN-HUGHES, E.A.: Physical Chemistry, pp. 993-994. Pergamon Press, London, 1957.

11. GROGGINS, P.H.: Unit Processes in Organic Synthesis. p. 698. Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1958.

INFLUENCIA DEL FLUJO DE CALOR Y LA TEMPERATURA DEL METAL SOBRE LA CINÉTICA DE CORROSIÓN DEL LATÓN EN AGUA DE MAR

Briseida Fernández García, Tania M. Ochoa Zaldívar, Matilde Calzado Navarro, Bibiana Sandianes Vega

Centro de Investigaciones Químicas

Introducción

Las condiciones de trabajo de los equipos de intercambio térmico implican, obligatoriamente, la presencia de un flujo de calor a través de la pared metálica. Sin embargo, la selección de los materiales de construcción para estos equipos, por regla general, se lleva a cabo sin considerar la influencia específica de la transferencia de calor sobre la corrosión de los metales /1, 3/ que frecuentemente conlleva a pérdidas considerables /4/. En una serie de trabajos /5, 8/ se analizan las posibles causas de la influencia de la transferencia de calor sobre la velocidad de corrosión.

Este último aspecto, en lo que se refiere a procesos corrosivos limitados por la difusión, constituye un tema de investigación actual y ha sido analizado en los trabajos /4, 5, 7, 9, 10, 11, 16/.

El carácter y la velocidad del proceso corrosivo, están determinados por la influencia de factores interrelacionados tales como: la temperatura del metal, la temperatura, la velocidad y el régimen de movimiento del líquido y la dirección y magnitud del flujo de calor. Generalmente, se consideran como factores determinantes: la magnitud del flujo de calor, la caída de temperatura en la capa límite térmica y la temperatura de la pared metálica.

Las leyes establecidas para los procesos de corrosión limitados por la difusión, pueden emplearse para el análisis de los sistemas de intercambio térmico enfriados por el agua de mar, ya que en este caso la velocidad de corrosión también se controla por la difusión del oxígeno.

El presente trabajo tiene como objetivo el estudio de la influencia de la magnitud y de la

Presentado 4 abril de 1985

© Universidad de Oriente

dirección del flujo de calor y de la temperatura del metal sobre la cinética de las reacciones electroquímicas, en el proceso de corrosión del latón en agua de mar.

Parte Experimental

Se investigaron los siguientes materiales: el latón de aluminio (Cu=76,8 %; Al=2,44 %; Zn-resto) y el latón L-62 (Cu=62,51 %; Sn=1,32 %; Zn-resto), en forma de discos de 20 mm de diámetro y 4 mm de espesor.

Se utilizó el método de electrodo de disco rotatorio en condiciones de transferencia de calor, descrito en /17/. Las temperaturas de los ensayos, variando la dirección del flujo de calor, fueron 28 y 60 °C. La velocidad del giro del disco se mantuvo constante a 500 r.p.m. La temperatura del metal varió en el rango de 40 a 80 °C.

Las curvas de polarización se obtuvieron por el método potenciodinámico, empleando en todos los ensayos como electrodo de referencia el electrodo de plata-cloruro de plata saturado y el agua de mar artificial como medio agresivo.

Resultados y Discusión

En el análisis de la influencia de las condiciones de transferencia de calor sobre el comportamiento electroquímico del latón en agua de mar se analizó la influencia de la magnitud y de la dirección del flujo de calor en forma separada, sobre los procesos anódicos y catódicos.

A modo de ejemplo, se muestran en la figura 1 las curvas de polarización anódica del latón L-62 en condiciones de convección natural sin y con transferencia de calor.

En el rango de potenciales próximo al potencial de corrosión, en condiciones isotérmicas (sin transferencia de calor), el aumento de la temperatura aligera el proceso anódico (figura 1, curvas 1 y 4). La región lineal de las curvas anódicas tiene un valor de

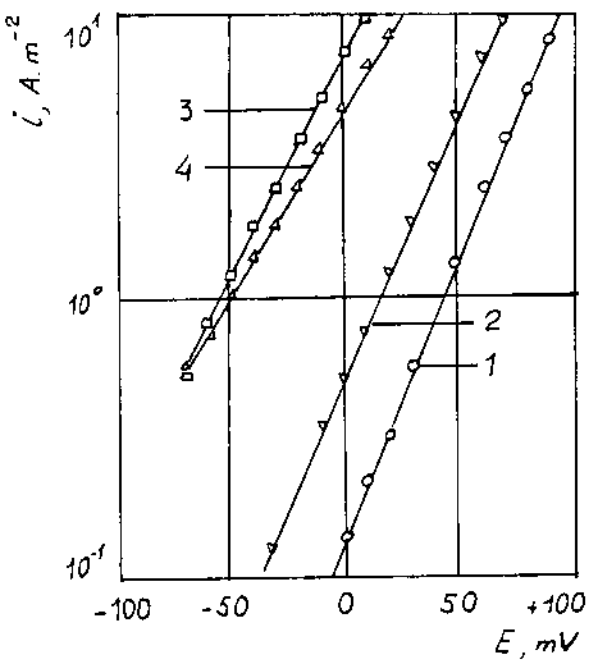


Fig.1 Polarización anódica (v= 1V/h) del latón L-62 en condiciones de convección natural del agua de mar.
Condiciones isotérmicas:
1- $t_M = t_L = 28$ °C; 4- $t_M = t_L = 60$ °C
Condiciones de intercambio térmico:
2- $t_M = 28$ °C, $t_L = 60$ °C;
3- $t_M = 60$ °C, $t_L = 28$ °C

la pendiente de Tafel (ba) cercano a 60 mV, lo que evidencia sobre el retardamiento de la velocidad de disolución anódica del metal provocado por la salida por difusión de los productos de la reacción $Cu = Cu^+ + e$, ya que en el caso de un control cinético puro, el valor de la constante de Tafel para una reacción de un electrodo debe ser aproximadamente 113 mV. Esto corrobora los datos publicados /18, 19/ sobre el control por difusión del proceso anódico durante la disolución del cobre en soluciones de cloruro.

La presencia de la caída de temperatura, refuerza el movimiento convectivo del agua en condiciones de convección natural, y acelera la salida de los productos de la reacción anódica. Como resultado, el proceso anódico durante la transferencia de calor se aligera en comparación con las condiciones isotérmicas a idénticas temperaturas del metal (figura 1, curvas 3,4 y 2,1).

De tal forma, en condiciones de intercambio térmico, la temperatura del metal no es el factor único determinante de la corrosión de las aleaciones de cobre en condiciones de convección natural, ya que en la velocidad de disolución anódica de estas aleaciones influye, no sólo la temperatura del metal sino también la dirección del flujo de calor, en comparación con las condiciones isotérmicas a la misma temperatura del metal.

En condiciones de movimiento (n = 500 r.p.m. del agua de mar), en la región de potenciales desde 0 hasta 100 mV, que corresponde al primer pico de la curva de polarización anódica de las aleaciones de cobre (formación del óxido cuproso) en condiciones isotérmicas, el aumento de la temperatura facilita la formación del óxido y refuerza el retardamiento de la disolución del metal. En el caso del latón de aluminio, este hecho conduce prácticamente a la desaparición del pico mencionado anteriormente en la curva de polarización anódica, a temperatura de 60 °C (figura 2, curvas 1 y 4).

La presencia de la caída de temperatura entre el metal y el líquido, por el contrario, dificulta la formación del óxido cuproso en comparación con las condiciones isotérmicas a la misma temperatura del metal (figura 2, correspondientemente las curvas 3,4 y 1,2). La causa de este fenómeno, probablemente está relacionada con el aumento del movimiento por convección del agua, que surge por la acción de la diferencia de temperatura, y por la aceleración de la salida de los productos de la reacción anódica (iones monovalentes de cobre) desde la superficie, lo que retarda el proceso de formación del óxido cuproso e incrementa la disolución del metal.

La comparación de las curvas de polarización anódica del latón de aluminio en el rango de potenciales $0 \div + 100$ mV, en condiciones de transferencia de calor con las

curvas correspondientes en condiciones isotérmicas a la misma temperatura del líquido, demuestran que la presencia de una caída de temperatura en cualquier dirección del flujo de calor, trae como consecuencia un aligeramiento del proceso anódico del latón en agua de mar (figura 2, curvas 1,3 y 2,4).

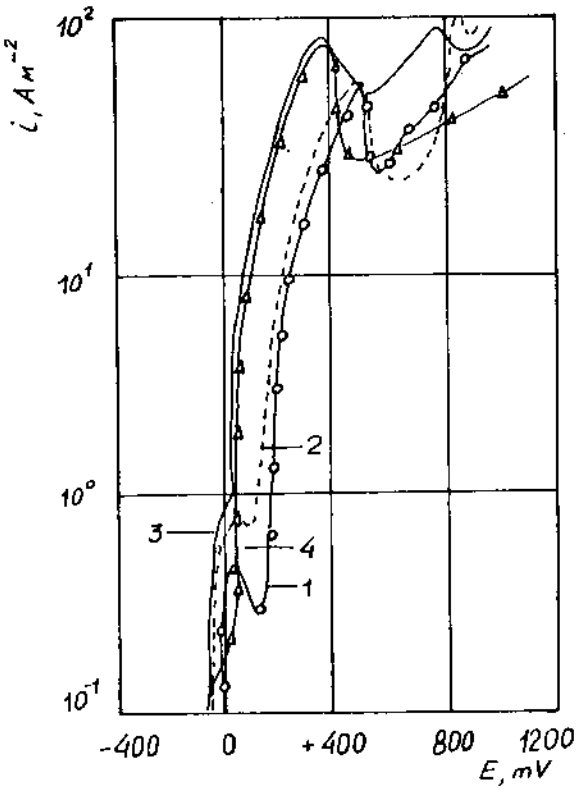


Fig.2 Polarización anódica (v= 1V/h) del latón de aluminio en agua de mar (n= 500 rev/mn)
Condiciones isotérmicas:
1- $t_M = t_L = 28\ ^oC$; 4- $t_M = t_L = 60\ ^oC$
Condiciones de intercambio térmico:
2- $t_M = 28\ ^oC$, $t_L = 60\ ^oC$;
3- $t_M = 60\ ^oC$, $t_L = 28\ ^oC$

El aligeramiento de la disolución metálica en condiciones de transferencia de calor hacia la solución, en comparación con las condiciones isotérmicas a la misma temperatura del líquido, evidentemente está relacionada con el aumento de la temperatura de la superficie metálica y el correspondiente incremento de la velocidad de la reacción anódica /20, 21/. Asimismo, la presencia de la caída de temperatura, acelera la salida de los productos de la reacción anódica desde la superficie, a causa del aumento del movimiento por convección del agua, lo que dificulta el proceso de formación del óxido cuproso (figura 2, curvas 3,1).

En la dirección contraria, es decir, durante la transferencia del líquido al metal, también se observó el aligeramiento del proceso anódico en la región de potenciales 0 ÷ +100 mV, en comparación con las condiciones isotérmicas e idénticas temperaturas del líquido (figura 2, curvas 2,4). Esto está relacionado con el aumento ya mencionado del movimiento convectivo del agua en presencia del flujo de calor.

Otro factor importante en cualquier proceso de intercambio térmico, que puede influir sobre la velocidad de corrosión, es la caída de temperatura en la capa límite térmica, de la cual dependen propiedades físico-químicas del líquido.

La influencia de la caída de temperatura sobre la polarización catódica del latón en agua de mar,

se muestra en las figuras 3 y 4.

En el agua de mar, en condiciones de convección natural, el mayor valor de la corriente límite de difusión del oxígeno se observó en condiciones de transferencia del metal al líquido (figura 3, curva 3), que está relacionado con el aumento de la temperatura media de la capa de difusión, que es la determinante para los procesos de difusión /9/. En este caso, el coeficiente de difusión del oxígeno y la viscosidad del agua están determinados por la temperatura media de la capa de difusión, y por la concentración de oxígeno a la temperatura en el seno de la solución. Como resultado, la corriente límite de difusión del oxígeno aumenta y la velocidad de corrosión crece significativamente (tabla 1) en comparación con las condiciones isotérmicas a la misma temperatura del líquido.

INFLUENCIA DE LA TRANSFERENCIA DE CALOR SOBRE LA CORROSION DEL LATON L - 62 EN SOLUCION AL 3 % NaCl

Temperatura °C			Velocidad de corrosión ($g/m^2 . h$)
t_M	t_L	Δt	
60	60	0	0,397
60	28	32	0,570
28	28	0	0,053
28	60	-32	0,186

En condiciones de transferencia del metal al líquido en movimiento a temperatura constante (t_L - 40 °C)

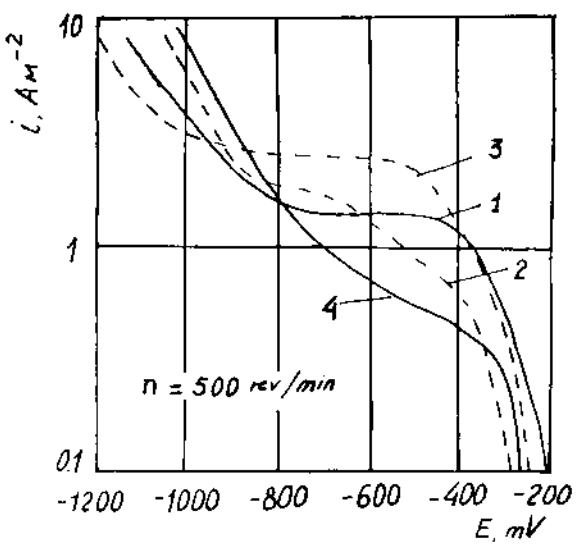


Fig.3 Curvas de polarización catódica del latón de aluminio en agua de mar en condiciones isotérmicas:
1- $t_M = t_L = 28$ °C; 4- $t_M = t_L = 60$ °C
y en condiciones de intercambio térmico:
2- $t_M = 28$ °C, $t_L = 60$ °C;
3- $t_M = 60$ °C, $t_L = 28$ °C

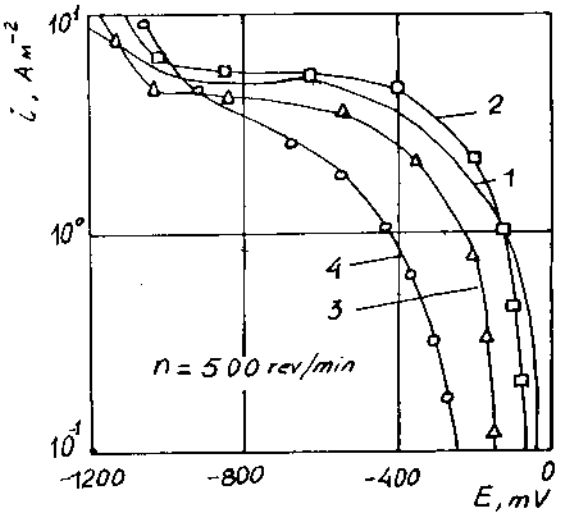


Fig.4 Curvas de polarización catódica (v= 1V/h) del latón de aluminio en agua de mar:
1- $t_M = 60$ °C, $t_L = 40$ °C;
2- $t_M = 80$ °C, $t_L = 40$ °C;
3- $t_M = t_L = 40$ °C;
4- $t_M = t_L = 80$ °C

el aumento de la caída de temperatura influye poco sobre la corriente límite de difusión del oxígeno (figura 1, curvas 1,2) y esta corriente sólo crece de forma algo significativa como resultado del aumento del coeficiente de difusión del oxígeno, debido al incremento de la temperatura del metal desde 60 hasta 80 °C.

En condiciones de transferencia del metal al líquido, la corriente límite de difusión del oxígeno también aumenta en comparación con el valor en condiciones isotérmicas a la misma temperatura del metal (figura 3, curvas 3,4). Al disminuir la temperatura del agua de mar decrece la temperatura media de la capa de difusión, que va acompañada por un aumento de la viscosidad, reducción del coeficiente de difusión del oxígeno y debe conducir a la disminución de la velocidad de los procesos de difusión; sin embargo, en este caso al bajar la temperatura del agua de mar, aumenta la concentración del oxígeno en el volumen de la solución. El oxígeno se difunde desde la solución más fría, y su concentración efectiva en la superficie metálica es mayor en comparación con la existente, en condiciones isotérmicas, a la misma temperatura del metal. Como resultado, en condiciones de transferencia de calor del metal al líquido, crece la corriente límite de difusión del oxígeno con el aumento de la caída de temperatura y la velocidad de corrosión aumenta (tabla 1).

Conclusiones

1. La dirección del flujo de calor en procesos de intercambio térmico con agua de mar, es un factor importante, obteniéndose la mayor velocidad de corrosión del latón en agua de mar en las condiciones de transferencia de calor del metal al líquido.
2. Se comprobó que en condiciones de enfriamiento por agua de mar, la velocidad de disolución anódica del latón está determinada por la temperatura de la pared a través de la cual se trasmite el flujo de calor, y el aumento de la misma produce un desplazamiento del potencial de corrosión en el sentido negativo, y un incremento en la velocidad del proceso anódico.
3. La presencia del flujo de calor retarda la formación del óxido cuproso sobre la superficie del latón y produce una aceleración del proceso corrosivo. Asimismo, acelera notablemente los procesos de difusión, encontrándose el mayor valor de la corriente límite de difusión del oxígeno en la dirección del flujo de calor del metal al líquido, en comparación con idénticos sistemas en condiciones isotérmicas.

Bibliografía

1. JENSON, K.F.: "Titan Metalovedenie y Texnologia. Moskva 1976", pp. 423-236, Moskva, 1978.

2. DROIN, R.: Revue de Metallurgie. Vol. 75, No. 11, pp. 655-661, 1978.

3. FOXALL, D.H., P.T. GILBERT: Chem. Eng., Vol. 83, No. 10, pp. 133-134, 1976.

4. ZARUBIN, P.I.: Issledovanie Korrozü Metalov v usloviax teploperedachi. Dis ... cand. Texn. Nauk. Sverdlovsk, pp. 112 y siguientes, 1967.

5. BARTONICEK, R., J. HRON: Koroze templosmenich ploch. Strojirenstvi, Vol. 26, No. 2, pp. 87-94, 1978.

6. KISIMA, S.: Chem. Factory, Vol. 13, No. 6, pp. 95-100, No. 7, pp. 95-101; No. 8, pp. 95-99; No. 9, pp. 101-106, 1969.

7. ROSS, T.K.: Brit. Corrosion J., Vol. 2, No. 3, pp. 131-142, 1967.

8. SAJI, T.J.: Metal Finishing Soc. Jap. Vol. 14, No. 4, pp. 129-134, 1963.

9. PARCHIN, A.G.: Vlianie teploperedachi na korrozi nerchaveinchix stalei, V Kontventrirovannoi fosfornoi kislote. Dis. Kand. Texn. Nauk., pp. 203 y siguientes, Moskva, 1980.

10. NOVAKOVSKÜ, V.M. et al.: Jim Prom., No. 4, S 323-329, 1960.

11. STEPANOV, I.A., B.V. STROKAN: 3 ogo Mezhdunar. Kongressa po korrozü metallov. T. 3, Mir, pp. 49-55, Moskva, 1968.

12. ZARUBIN, P.I., L.A. POLUBOIARTSEVA, V.M. NOVAKOVSKI: Zachita metalov, tomo 1, No. 3, pp. 297-303, 1965.

13. KARAVAEVA, A.P., O.P. POTAPOVA, I.K. MARCHAKOV: Zachita metalov, tomo 13, No. 2, pp. 176-180, 1977.

14. KUDRIACHOVA, T.I.: Issoledovanil Korrozionnova povedenia aliuminia v uksusnoi Kislote y usloviax drizhenia Sredi y teploperedachi. Dis... Kand. Texn. Nauka, p. 209 y siguientes, Moskva, 1971.

15. BODEN, P.J.: J.C.M.C., 771-779, 1963.

16. PORTER, D.T., M. DONIMIRSKA: Wall R. Corros. Sci., Vol. 8, No. 11, pp. 833-843, 1968.

17. OCHOA, T. et al.: Revista iberoamericana de corrosión y proteccion., Vol. 11, No. 5, pp. 13-15, 1980.

18. MARCHAKOV, I.K., A.V. VEGENCKI, A.P. KARAVAEVA: Zachita metalov, T. 13, No. 6, pp. 706-709, 1977.

19. KARAVAEVA, A.P., O.P. POTAPOVA, I.K. MARCHAKOV: Zachita metalov, T. 13, No. 2, pp. 176-180, 1977.

20. TODT, F.: Corrosión y protección. Editorial Aguilar, p. 1034. Madrid, España, 1959.

21. EVANS, V.R.: The Corrosion and Oxidation of Metals. p. 1094, Edwards Arnold Ltd., London, 1967.

INFLUENCIA DEL FLUJO DE HIDRÓGENO EN LA REDUCCIÓN DEL ALFA ÓXIDO DE HIERRO (III)

Juan García Díaz, Ivonne Espinosa Fernández
Facultad de Química. Universidad de Oriente

Introducción

En el departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química se está realizando una investigación sobre la influencia de distintos factores en la reducción del mineral de alimentación de la planta de Nicaro, mediante la reducción de los óxidos de la primera tríada que son componentes del mineral, con gas hidrógeno.

El alfa óxido de hierro (III), si bien no es fuente del producto final, sí es un factor importante, no sólo por la gran cantidad del mismo presente en el mineral, sino por el hecho de que su presencia es necesaria dentro de límites estrechos para que la extracción del níquel se produzca, desconociéndose aún la causa de estos hechos. Por otro lado, teóricamente, en las condiciones de trabajo no debía de ocurrir la reducción del hierro, y ésta sí ocurre /1/; por lo que es conveniente acumular la mayor información posible sobre la reducción de esta especie química.

En este trabajo se estudia la influencia del flujo de hidrógeno a una misma temperatura en la cinética de la reducción del alfa óxido de hierro (III), manteniéndose constantes el tamaño de partículas, la masa inicial y la historia previa del óxido.

Parte Experimental

Método experimental

La reducción del alfa óxido de hierro (III) se siguió, determinando la variación de la masa corregida para un gramo de las muestras utilizadas en relación con el tiempo de reducción, usando un método estático con los valores obtenidos; también se determinó el grado de transformación química (α) para cada tiempo, utilizando la relación:

$$\alpha = \frac{\text{Variación de la masa en un tiempo (t)}}{\text{Variación de la masa máxima } (\Delta Pm)}$$

la variación de masa máxima (ΔPm) fue determinada empleando la com-

Presentado 24 de enero de 1985
© Universidad de Oriente

posición centesimal del oxígeno en el alfa óxido de hierro (III) (0,30), corroborando con datos experimentales la reducción durante 120 minutos a 500 °C y con flujo máximo del hidrógeno.

Los valores del grado de transformación química (α) fueron graficados en función tiempo.

El régimen cinético fue valorado mediante la siguiente ecuación:

$$\omega_1 (\alpha) = 1 - (1- \alpha)^{1/3} = K1t \quad (1)$$

La velocidad de la reacción se determinó por medio de la pendiente en el gráfico del grado de transformación en función del tiempo.

Los experimentos fueron planificados según un diseño experimental y los resultados en todos los casos fueron evaluados utilizando la computación.

Resultados Experimentales

El alfa óxido de hierro (III) empleado en la reducción fue caracterizado a través de un análisis de difracción de rayos X, y un difractómetro URS-50IM de fabricación soviética, con las siguientes condiciones experimentales: radiación de hierro (filtrada) a 40 kV y 8 mA.

En la tabla 1 hacemos una comparación de los valores teóricos y experimentales para el alfa de hierro (III).

Se realizaron los experimentos planificados a diversos tiempos a una temperatura constante de 500 °C y a los flujos de trabajo de 2,1 y 6,0 L/mn, encontrándose que la máxima pérdida de masa (Δ P) al menor flujo de trabajo resultó ser de 26,6 % con una α = 0,886 y a un tiempo de 50

TABLA 1

VALORES DE LOS ESQUEMAS DE DIFRACCION DE RAYOS X DE LA MUESTRA A REDUCCION DEL ALFA OXIDO DE HIERRO Y EL VALOR TEORICO DE ESTE SEGUN LA CARTOTECA ASTM /3/

Valor experimental		Valor teórico /3/	
d(A°)	I/Io	d(A°)	I/Io
3,74	25	3,66	25
2,72	100	2,69	100
2,55	55	2,51	50
2,22	30	2,20	30
1,84	40	1,83	40
1,70	60	1,69	60
1,49	35	1,48	35

minutos y de un 29,3 % con una α = 0,979 y a un tiempo de 20 minutos para el flujo mayor.

En la figura 1 se muestra la variación (disminución de la masa corregida para un gramo) en función del tiempo para los dos flujos de trabajo (2,1 y 6,0 L/mn) y a 500 °C con la disminución de la masa de la muestra para cada tiempo de reacción (Δ P), y con el valor de la variación de masa máxima teórica (Δ Pmax) se obtuvo el valor del grado de transformación química de la muestra (α) para todos los experimentos realizados; con estos valores se graficó la curva con relación al tiempo para cada experimento, lo que se muestra en la figura 2.

Sustituyendo los valores del grado de transformación química (α) en la ecuación (1) se obtuvieron las correspondientes ω_1 (α), así como las constantes aparentes de velocidad K_1, cuyos valores aparecen en la figura 3.

Mediante el gráfico del grado de transformación químics (α) en función del tiempo, se determinó la velocidad de la reducción para el régimen propuesto, por medio del cálculo de la pendiente.

Las muestras tomadas a diferentes tiempos de reducción en cada experimento fueron analizadas por difracción de rayos X, determinándose las fases presentes en cada caso, las cuales se muestran en la tabla 2.

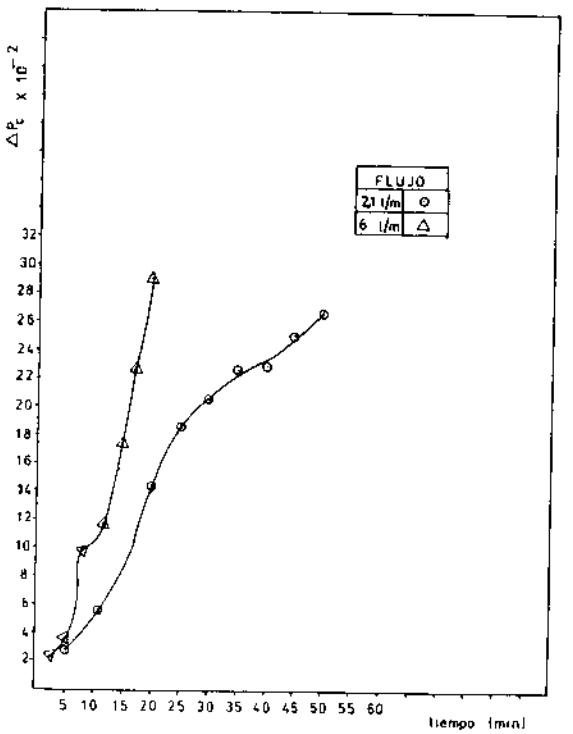


Fig. 1 Disminución de la masa corregida Δ Pc para un gramo en función del tiempo para dos flujos de hidrógeno a la temperatura de 500 °C.

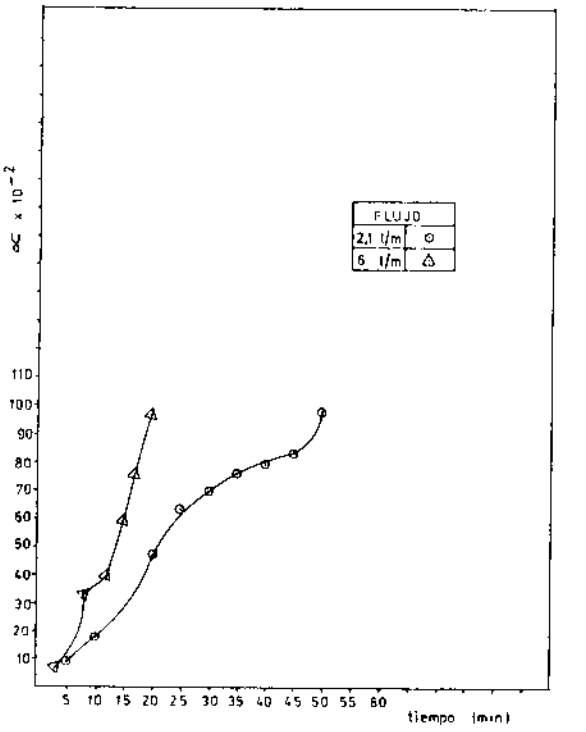


Fig. 2 Grado de transformación química (α) en función del tiempo a dos flujos de hidrógeno y a la temperature de 500 °C.

Discusión de Resultados

De los resultados obtenidos a la temperatura de 500 °C con un flujo de gas hidrógeno de 2,1 y de 6,0 L/mn, se observó que la velocidad de reducción del alfa óxido de hierro (III) depende del valor del flujo de gas. Esto se verifica en el gráfico de transformación química de la muestra

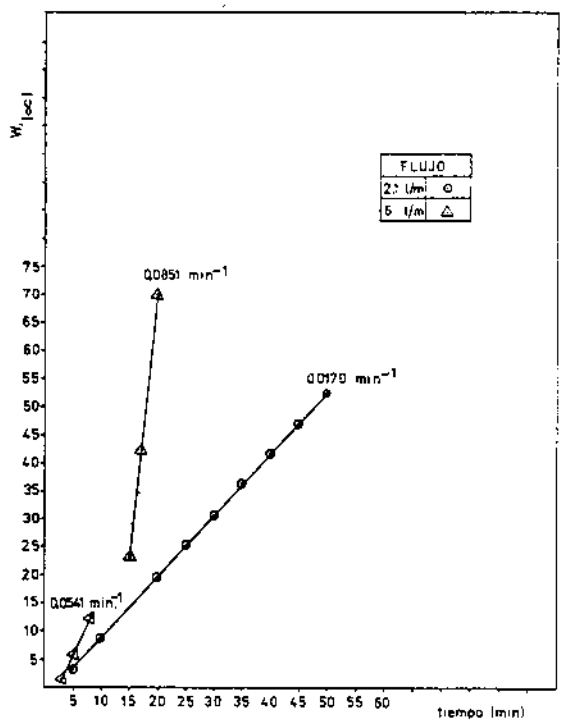


Fig. 3 Representación de la función $\omega(\alpha)$ para dos flujos de hidrógeno a la temperatura de 500 °C.

TABLA 2

FASES ENCONTRADAS EN CADA TIEMPO DE REDUCCION POR EL ANALISIS DE FASE CUALITATIVO POR DIFRACCION DE RAYOS X EN LA REDUCCION DEL ALFA OXIDO DE HIERRO (III) A 500 °C

Flujo	Tiempo (mn)	Fases: alfa Fe_2O_3	Fe_3O_4	FeO	alfa Fe
	5	x	x		
	10	x	x		x
	15	x	x		x
	20	x	x		x
2,1 L/mn	25	x	x	x	x
	30	x	x	x	x
	35	x	x	x	x
	40	x	x	x	x
	45	x	x	x	x
	50				x
	3	x	x		x
	5	x	x	x	x
	8	x	x	x	x
6,0 L/mn	10	x	x	x	x
	12	x	x	x	x
	15	x	x	x	x
	17	x	x	x	x
	20				

(α) en función del tiempo (figura 2) para cada uno de los experimentos, donde se observa que el aumento en el valor del flujo de gas produce un aumento de la velocidad de reducción.

Analizando la figura 1 vemos que la curva que muestra la disminución de la masa en función del tiempo para el flujo menor (2,1 l/mn), presenta dos ramas: la primera, entre los 5 y los 20 minutos y la segunda, de los 20 a los 50 minutos. La primera de las ramas presenta una forma de S, lo cual nos indica que la reacción que ha ocurrido en la misma es autocatalítica.

La segunda curva muestra claramente tres ramas: la primera de ellas entre los 3 y los 8 minutos, la segunda es una "meseta" en la reacción de reducción y ocurre entre los 8 y los 12 minutos, y de ahí en adelante comienza la tercera etapa, la cual termina con el fin de la reacción a los 20 minutos y en la que se muestra un aumento de la velocidad.

Estas dos curvas (figura 1), al igual que las que ya discutimos (figura 2), muestran que al variar las condiciones experimentales se induce un aumento de la velocidad de reacción. Además en la figura 2, en la cual se grafican las α en función del tiempo, se repiten las ramas que ya se discutieron en la figura 1.

En función de las α obtenidas, se logra ω_1 (α) y de ella K_1.

Para probar si todo el proceso ocurre en el régimen cinético vamos a determinar mediante un análisis por los mínimos cuadrados de la linealidad de ω_1 (α) a distintos tiempos, utilizando para ello un programa en lenguaje LEAL; los resultados se muestran en la figura 3. Del análisis detallado de éste se llega a la conclusión de que existe un solo régimen cinético entre los 5 y los 50 minutos para el flujo más pequeño (2,1 l/mn), ya que el factor de correlación es de 0,991 y aunque el error promedio es aparentemente alto la varianza es pequeña.

Calculada la velocidad de reducción en todo el proceso ésta es igual a 0,0179 mn^{-1}.

Para el flujo mayor (6,0 L/mn) se procedió a hallar la linealidad entre los 3 y los 12 minutos, obteniéndose un factor de correlación de 0,963 y la linealidad entre los 3 y los 8 minutos, lográndose un factor de correlación de 0,973; siendo esta última la aceptada por nosotros, estableciendo el primer régimen cinético entre los 3 y los 8 minutos. La velocidad calculada para éste fue de 0,0541 mn^{-1}, más alta que la calculada para el flujo pequeño. Después se procedió a estudiar las siguientes, encontrándose que entre los 8 y los 15 minutos (para las figuras 1 y 2 aparecen bien definidos los puntos de 12 minutos en adelante) no pudieron ser estudiados con suficientes repeticiones, ya que aparece con múltiple

frecuencia el fenómeno de pirofo-rismo, lo cual invalida las opi-niones cinéticas.

En la tercera etapa de los 15 a los 20 minutos, se halló la li-nealidad por el método ya conoci-do y sus resultados nos dan un factor de correlación de 0,986 y un error promedio de 8,22; por lo que se acepta un régimen ciné-tico entre los 15 y los 20 minu-tos, determinándose la velocidad de 0,0856 mn^{-1} mayor que cualquie-ra de los dos anteriores.

Cuando analizamos las fases presentes en la tabla 2 y para el flujo de 2,1 L/mn, observamos que hasta los 20 minutos de la reduc-ción existen solamente tres fases: la inicial alfa Fe_2O_3; Fe_3O_4 y alfa Fe, que a partir de los 25 hasta los 45 minutos aparecen, además de las tres mencionadas, la fase FeO, y a los 50 minutos sólo aparece la fase alfa Fe. Si se analiza la curva del grado de transformación química (α) en función del tiempo, se manifieste la forma de S de la curva indica-tiva de la reacción de autocatáli-sis, por lo que suponemos la siguiente ecuación:

$$2Fe_2O_3(s) + 2H_2(g) = Fe_3O_4(s) +$$

$$+ Fe_{(s)} + 2H_2O(g)$$

donde el Fe(s) formado actúa como autocatalizador.

A partir de este tiempo y has-ta los 45 minutos aparece además la fase FeO; como la curva α en función de t es en la práctica una línea recta, suponemos que ocurren de forma paralela tres reacciones, cuyas ecuaciones enun-ciamos: la primera, que es la ya descrita para explicar la autoca-tálisis $2Fe_2O_{3(s)} + 2H_{2(g)} =$

$= Fe_3O_{4(s)} + Fe_{(s)} + 2H_2O_{(g)}$ y las otras dos:

$$Fe_3O_{4(s)} + H_{2(g)} = 3FeO_{(s)} +$$

$$+ H_2O_{(g)}$$

$$FeO_{(s)} + H_{2(g)} = Fe_{(s)} + H_2O_{(g)}$$

Para el régimen cinético pro-puesto, es la primera de las ecua-ciones la que expresa el paso más lento, y por lo tanto, determina la velocidad.

Analizando las fases presentes en la tabla 2 para el flujo 6,0 L/mn, observamos que hasta los 3 minutos existen solamente tres fa-ses: la inicial, alfa Fe_2O_3; Fe_3O_4 y alfa Fe, que a partir de los 5 y hasta los 17 minutos aparece ade-más la fase FeO y a los 20 minutos sólo aparece la fase alfa Fe; es decir, hasta los 5 minutos existe un período de inducción autocatalí-tica que se estabiliza a partir de los 5 minutos en un mecanismo semejante el ya descrito para el flujo de 2,1 L/mn.

Conclusiones

A un flujo de 2,1 L/mn en nues-tras condiciones experimentales la reducción ocurre en una sola etapa, obteniéndose un grado de transfor-mación química (α) de 0,886 en

un tiempo de 50 minutos, existiendo un solo régimen cinético, y con una velocidad calculada de 0,0179 mn^{-1}.

A un flujo de 6,0 L/mn la reducción ocurre en dos etapas, obteniéndose un grado de transformación (α) de 0,979 en un tiempo de 20 minutos. Para este flujo existe un régimen cinético con dos partes: una entre los 3 y los 8 minutos y la otra entre los 15 y los 20 minutos. Para la primera parte, la velocidad es 0,0541 mn^{-1}, y para la segunda de 0,0851 mn^{-1}.

NOMENCLATURA

α	grado de transformación química
t	tiempo en minutos
^oC	grados Celsius
$\omega_1(\alpha)$	velocidad de la reacción (mn^{-1})
K_1	constante de la velocidad aparente
kV	kilovoltio
mA	miliamperes
L	litros
mn	minutos
Δ P	variación de la masa
Δ Pc	variación de la masa corregida para un gramo
Δ Pmax	variación de masa máxima teórica

Bibliografía

1. HERNANDEZ ESTRADA, S., J. CASTELLANOS et al.: Metalurgia extractiva de los minerales oxidados de níquel. Instituto Cubano del Libro, p. 168 y siguientes, Cuba, 1972.

2. BUDNIKOV, P.P., A.M. GONSTLING: Principles of Solid State Chemistry. Maclarin and Sons Ltd. London, 1968.

3. X-Ray Power Data File. A.S.T.M. 17va Edición, Philadelphia, 1957.

COMPARACIÓN DE DOS MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA EL ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE OZONIZACIÓN DE AZÚCARES

Rafael Pérez Rey, Manuel Gómez Moraleda, Rubén Ramos Lazcano
Centro Nacional de Investigaciones Científicas

Introducción

El método de borboteo /1, 2/, ha sido extensamente utilizado en la determinación de constantes de velocidad de reacción de compuestos orgánicos con ozono en fase líquida. Se trata de un método cinético en flujo que se caracteriza por el burbujeo constante de ozono en el seno de la mezcla reaccionante durante la determinación. Los datos para el cálculo de las constantes de velocidad se obtienen midiendo la variación de la concentración de ozono en el gas a la salida del reactor por espectrofotometría ultravioleta.

Sin embargo, en los últimos años se han realizado una serie de trabajos /3, 5/ en los que se demuestra que al utilizar el método de borboteo en la determinación de constantes de velocidad de reacción del orden 10^2 o superiores, se presentan inconvenientes derivados de la limitación de la velocidad de reacción por transferencia de masa del ozono desde la fase gaseosa a la líquida, lo que trae como consecuencia la obtención de valores de las constantes más bajos que los reales. Esto obliga a un estudio minucioso de cada sistema en particular, así como a la realización de un procesamiento adicional de los datos experimentales para hallar el verdadero valor de la constante de velocidad.

Por otra parte, al emplear el método de borboteo en la determinación de constantes de velocidad de reacción de magnitud inferior a 10^2, se hace imprescindible, para lograr mediciones confiables de los datos experimentales, aumentar excesivamente la concentración de sustrato en comparación con la concentración de ozono disuelto, lo que no resulta recomendable en muchos casos; además pueden presentarse también complica-

Presentado 15 de febrero de 1985
© Universidad de Oriente

ciones derivadas de la limitación de la velocidad de reacción por transferencia de masa.

Todo lo anterior motivó el diseño de un método cinético estático con el objetivo de utilizarlo en el estudio de la cinética de reacción del ozono con azúcares en medio acuoso. Para comprobar su validez se realizó la comparación experimental del mismo con el método de borboteo, el cual, no obstante las dificultades señaladas, es un método establecido para este tipo de trabajo.

Parte Experimental

Las determinaciones cinéticas por el método de borboteo se llevaron a cabo en una instalación que aparece representada en la figura 1.

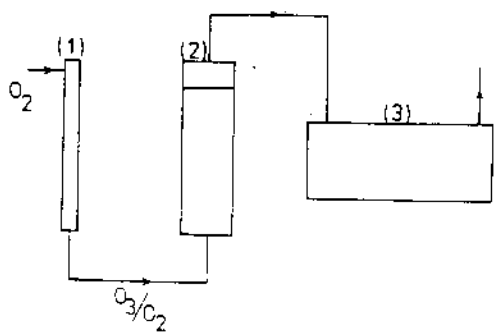


Fig.1 Esquema de la instalación utilizada para las determinaciones cinéticas por el método de borboteo.
(1) ozonizador analítico
(2) reactor
(3) espectrofotómetro UV

El oxígeno de balón, previamente secado y libre de polvo, pasa por un ozonizador analítico de laboratorio a un flujo de unos 1,4 $ml.s^{-1}$, en el cual, mediante la aplicación de alta tensión (entre 5 000 y 10 000 voltios), se obtiene ozono en una concentración aproximada de $3,5.10^{-4}$ $mol.l^{-1}$, y se inyecta por la parte inferior de un reactor termostatado de vidrio, de 65 ml de capacidad efectiva, provisto de una placa porosa de vidrio, el cual contiene el solvente (agua). El ozono comienza a disolverse en este medio, y una vez alcanzado el equilibrio de disolución, se adiciona al sistema con ayuda de una jeringuilla microlítrica, un volumen conocido de solución acuosa del sustrato, con lo que da comienzo la reacción. La concentración de ozono en el gas a la salida del reactor se mide por espectrofotometría ultravioleta a una longitud de onda de 256 nm, haciendo pasar el flujo de salida por una celda para gases de 1 cm de paso óptico, colocada en un Specord UV-VIS, Carl Zeiss, RDA, de doble rayo y registro automático. Como blanco en la determinación se utiliza oxígeno contenido en una celda del mismo tipo.

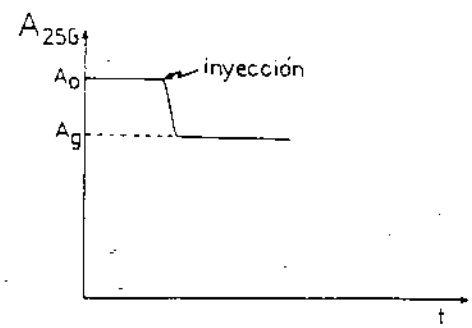


Fig.2 Densidad óptica del gas de salida del reactor en el transcurso de la reacción

De esta forma se obtienen gráficos de variación de la densidad óptica del gas en el transcurso de la reacción cuyo aspecto general se muestra en la figura 2. Al producirse la inyección de sustrato la densidad óptica del gas de salida, que mantenía un valor constante luego de alcanzarse el equilibrio de disolución (A_o), experimenta una disminución debida al consumo de ozono por la reacción. Como la reacción en estudio es lenta, transcurrido unos instantes se establece un nuevo equilibrio, pero a un valor de densidad óptica (A_g) menor que el inicial. El cálculo de las constantes de velocidad se realiza utilizando la ecuación (1) /1, 2/:

$$K = \frac{F(A_o - A_g)}{V \alpha A_g [S]} \qquad (1)$$

El trabajo, por el método estático propuesto, implica la preparación previa de una solución acuosa de ozono, lo cual se realiza en una instalación similar a la empleada en el método de borboteo, pero con un reactor algo mayor (150 ml) provisto de una llave para toma de muestras. A través de esta llave se llena una celda de cuarzo para mediciones espectrofotométricas de 49 ml de capacidad y 10 cm de paso óptico, en la cual se lleva a cabo la reacción. La concentración de la solución acuosa de ozono fue aproximadamente $3{,}2.10^{-5}$ mol.l^{-1}. A continuación, se agrega un volumen conocido de solución acuosa de sustrato, se tapa la celda herméticamente y se uniforma el sistema por agitación vigorosa, dando comienzo a la reacción. Esto provoca una disminución de la concentración de ozono en el sistema, lo que se determina por medición de la densidad óptica a 256 nm directamente en el líquido, utilizando el espectrofotómetro ya descrito, a 256 nm. Al gráfico así obtenido, se le calcula la pendiente inicial (a tiempo cero) como medida de la velocidad inicial de reacción.

El cálculo de las constantes de velocidad por este método se realizó de la siguiente manera:

Las reacciones entre el ozono y los compuestos orgánicos siguen, en general, una cinética de segundo orden /6/. Por tanto, la velocidad de reacción se expresa como:

$$W = k \left[O_3\right]_1 \left[S\right] \qquad (2)$$

Por la ley de Lambert-Beer se tiene que:

$$\left[O_3\right]_1 = \frac{A_1}{\epsilon b} \qquad (3)$$

Sustituyendo (3) en (2) queda:

$$W = \frac{k A_1 \left[S\right]}{\epsilon b} \qquad (4)$$

Por otra parte la velocidad de reacción puede calcularse de la pendiente de los gráficos de disminución de densidad óptica en el transcurso de la reacción obtenida experimentalmente. Como las soluciones acuosas de ozono son ines-

tables, es necesario medir su descomposición y efectuar la corrección correspondiente. Considerando la descomposición del ozono como una reacción paralela, la velocidad de reacción puede escribirse:

$$W = \frac{-(r - r_{O_3})}{\epsilon\ b} \qquad (5)$$

El signo negativo del segundo miembro de (5) se debe a que tanto r como r_{O_3} son pendientes negativas. Igualando (4) y (5) y operando, se obtiene:

$$k = \frac{-(r - r_{O_3})}{A_1\ \ [S]} \qquad (6)$$

que fue la expresión utilizada para el cálculo de las constantes de velocidad por este método. Tanto la densidad óptica como la concentración de sustrato, se toman en sus valores al inicio de la reacción.

La temperatura de trabajo en todos los casos fue de 24 °C. Como sustrato se empleó D-glucosa (BDH Analar) de alto grado de pureza. El agua destilada, utilizada como solvente, se sometió a tratamiento con ozono y se destiló por segunda vez. El pH en que se efectuaron las determinaciones fue 7,15 ± 0,05, el cual se estabiliza después que la corriente de oxígeno-ozono evacúa el CO_2 disuelto en el agua. En estas condiciones se determinó, para el coeficiente de Henry (α) del ozono en agua, un valor de 0,153 similar el reportado por otros autores /7, 8/, el que se empleó en los cálculos del método de borboteo.

Toda la información obtenida del trabajo experimental fue procesada y comparada por métodos estadísticos establecidos /9, 10/.

Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos en el trabajo con el método de borboteo se resumen en la tabla 1. Se estimó que la cantidad de D-glucosa consumida desde su incorporación al sistema hasta la estabilización de A_g, es menor del 4 % de su valor inicial, por lo que el cálculo de las constantes de velocidad se realizó considerando la concentración de D-glucose al inicio de la reacción. Se realizaron determinaciones a dos concentraciones iniciales de D-glucosa.

La comparación estadística de las medias de ambos niveles indica que no existe diferencia significative entre ellas. Esto permite afirmar que las determinaciones se han realizado dentro del rango cinético (no hay dificultades causadas por la transferencia de masa) y, por otra parte, hace posible el cálculo estadístico del total de valores que aparece al final de la tabla.

La información obtenida por el método estático aparece en la tabla 2. Se determinó estadísticamente que no existe diferencia significativa entre los valores promedio de la constante de velocidad hallados para las dos concentraciones de D-glucosa utiliza-

das. Este resultado corrobora que la reacción cumple un primer orden cinético respecto a la concentración de D-glucosa, y permite el procesamiento estadístico de todos los valores en conjunto.

De igual forma se comprobó que los resultados obtenidos por ambos métodos cinéticos son estadísticamente equivalentes. Esto prueba la validez del método propuesto. Se observa además que el error del método estadístico es algo menor. Sin embargo, la comparación estadística de las varianzas por el test de Fisher no permite afirmar que el mismo sea más preciso que el método de borboteo.

El procesamiento estadístico del total de valores obtenidos por ambas técnicas arroja un valor para la constante de velocidad de 39 ± 2 l.mol^{-1}. s^{-1}.

Los resultados expuestos indican que el método desarrollado resulta apropiado para el cálculo de las constantes de velocidad de reacción del ozono con azúcares

TABLA 1

RESULTADOS OBTENIDOS POR EL METODO DE BORBOTEO

[S]:[D-glucosa]; T= 24°C; pH= 7,15

[S] (mol.L^{-1}.10^4)	F(ml.s^{-1})	A_o	A_g	k(L.mol^{-1}s^{-1})	Estadística de k a cada [S]
1,54	1,42	0,971	0,925	46,12	n = 5
	1,43	0,971	0,928	43,26	$\bar{x}$ = 39,81
	1,42	0,975	0,940	34,54	σ^2 = 27,71
	1,42	0,973	0,932	40,81	σ = 5,26
	1,41	0,975	0,940	34,30	E = 5,02 (12,6%)
					k = 40 ± 5
3,08	1,41	0,978	0,913	32,77	n = 6
	1,42	0,965	0,883	43,06	$\bar{x}$ = 39,21
	1,42	0,968	0,898	36,15	σ^2 = 26,92
	1,42	0,973	0,903	35,92	σ = 5,19
	1,42	0,968	0,890	40,63	E = 4,27 (10,9%)
	1,43	0,968	0,880	46,70	k = 39 ± 4

Estadística total de k:

n = 11 $\quad$ σ = 4,96 $\quad$ k = 40 ± 3

$\bar{x}$ = 39,48 $\quad$ E = 2,71 (6,9%)

σ^2 = 24,64

en medio acuoso. Dicho método puede utilizarse en el estudio de la cinética de ozonización de otros compuestos orgánicos, e incluso con otros solventes, siempre que estas especies no presenten bandas de absorción en la zona de 250 a 260 nm y que la velocidad de ozonización de los compuestos en estudio sea moderada o lenta (constantes de velocidad del orden de 10^2 o menores).

Conclusiones

1. Fue desarrollado un método cinético-estático para el cálculo de constantes de velocidad de reacción del ozono con compuestos orgánicos en fase líquida.
2. Se comprobó la validez de este método mediante la comparación estadística del mismo con el método de borboteo.

TABLA 2

RESULTADOS OBTENIDOS POR EL METODO ESTATICO

[S]:[D-glucosa]; T= 24°C ; pH = 7,15

(1) valores absolutos de r y r_{O_3}, expresados en $s^{-1}.10^3$

$[S]$ $(mol.L^{-1}.10^4)$	A_1	$r^{(1)}$	$r^{(1)}_{O_3}$	$k(L.mol.^{-1}s^{-1})$	Estadística de k a cada [S]
1,02	0,989	4,80	0,45	43,14	n = 6
	0,980	3,78	0,48	33,02	$\bar{x}$ = 38,21
	0,985	4,12	0,45	36,23	σ^2 = 12,04
	0,980	4,49	0,48	40,41	σ = 3,47
	0,990	4,38	0,48	38,62	E =2,85(7,5%)
	0,984	4,28	0,48	37,86	k = 38 ± 3
2,04	0,995	9,56	0,48	44,73	n = 6
	0,970	8,17	0,45	39,01	$\bar{x}$ = 37,26
	0,980	6,88	0,48	32,02	σ^2 = 18,49
	0,995	7,63	0,48	35,22	σ = 4,30
	0,990	7,83	0,48	36,40	E = 3,54(9,5%)
	0,970	7,61	0,45	36,18	k = 37 ± 4

Estadística total de k:

n = 12 $\quad$ σ = 3,76 $\quad$ k = 38 ± 2

$\bar{x}$ = 37,74 $\quad$ E = 1,95 (5,2%)

σ^2 = 14,14

3. Se determinó la constante de velocidad de reacción del ozono con D-glucosa en solución acuosa, pH = 7,15, T = 24 °C, que resultó 39 $l.mol^{-1} . s^{-1}$, no reportada anteriormente.

LISTA DE NOMENCLATURA

k - constante de velocidad de reacción ($l.mol^{-1} . s^{-1}$).

F - flujo de gas ($ml.s^{-1}$).

A_o - densidad óptica del gas (256 nm) a la salida del reactor, antes de comenzar la reacción

A_g - densidad óptica del gas (256 nm) a la salida del reactor durante la reacción (en el nuevo equilibrio).

V - volumen de reacción (ml)

α - coeficiente de Henry.

$[S]$ - concentración de sustrato ($mol.l^{-1}$).

W - velocidad de reacción ($mol. l^{-1} . s^{-1}$).

$[O_3]_1$ - concentración de ozono disuelto.

A_1 - densidad óptica de la solución (256 nm).

ϵ - coeficiente de extinción del ozono en solución acuosa ($l.mol^{-1} . cm^{-1}$).

b - longitud de paso óptico (cm).

r - pendiente inicial del gráfico de disminución de la densidad óptica en el transcurso de la reacción (s^{-1}).

r_{O_3} - pendiente inicial del gráfico de descomposición de ozono en las mismas condiciones (s^{-1}).

n - número de valores en el cálculo estadístico.

x - valor promedio de una magnitud.

σ^2 - varianza de una muestra.

σ - desviación estándar de una muestra.

E - error de la medición.

Bibliografía

1. RAZUMOVSKI, S.D., G.E. ZAIKOV: El ozono y sus reacciones con los compuestos orgánicos. Editorial Ciencia. Moscú, 1974.

2. _____: Usp. Jim. Vol. 49, No. 12, pp. 2344-2376, 1980.

3. SUZARTE, A.: Tesis de Candidatura. CENIC. C. Habana, 1977.

4. GOMEZ, M.: Tesis de Candidatura. CENIC. C. Habana, 1983.

5. PEREZ, R., M. GOMEZ, R. RAMOS: Revista de Ciencias Químicas. Vol. 15, No. 1, pp. 105-113, 1984.

6. HOIGNE, J., H. BADER: Wat. Res. Vol. 17, pp. 185-194, 1983.

7. ALEKSANDROV, Yu. A., B.I. TARUNIN, M.L. PEREPLETCHIKOV: Zh. Ob. Jim. Vol. 46, No. 1, pp. 3-5, 1976.

8. RAZUMOVSKI, S.D., G.E. ZAIKOV: Op. cit., p. 18.

9. OSTLE, B.: Estadística aplicada. Editorial Científico-Técnica, pp. 72-85, C. Habana, 1981.

10. Ibíd. pp. 143-145.

MOSSBAUER AND IR SPECTRA AND MAGNETIC PROPERTIES OF TRIS (MORPHOLINEDITHIO-CARBAMATE) IRON (III)

Moisés Huertemendía, Roberto Cao, Eduardo Pérez, Sergio García

Facultades de Química y Física-Matemática, Universidad de La Habana

Introduction

Recently the coordination compounds of iron (III) with dithiocarbamates have attracted great attention. This interest has been orientated to the study of spin state transitions by magnetic susceptibility measurements and NMR and Mossbauer spectroscopy.

The iron (III) compounds of general composition $Fe(R_2DTC)_3$ are octahedral, while those of composition $Fe(R_2DTC)_2$ X (where R_2DTC dithiocarbamate, X - Halide ion) present a trigonal bipyramidal structure /1/. The most generalized criterium is that in the first case $S = 5/2 \rightleftharpoons S = 1/2$ transitions are present, while in the pentacoordinated compounds the transitions are $S = 3/2 \rightleftharpoons S = 1/2$ /1, 3/.

Nevertheless, for the octahedral compounds a $S = 5/2 \rightleftharpoons S = 3/2$ transition has also been considered /4/.

The solvatation of the complex produces alterations in its magnetic moment, as well as in the Mossbauer spectra /4, 6/. The interpretation of this phenomenon has been contradictory since most authors consider that this is due to crystal deformations /4, 6/; although in the case of Fe $((CH_2)_5 DTC)_5Cl.\ CHCl_3$) the formation of hydrogen bridges has been observed /1/.

An interesting approach about the factors that influence low-high spin transitions of different iron complexes has been pointed out by Gütlich /7/. This author defines, as the most important factors: a) the nature of the ligand; b) the nature of the uncoordinated anion; c) the method of synthesis.

The influence of the nature of the ligand, in the case of dithiocarbamate complexes, has been studied by Duffy et al. /2, 4/, reporting a linear correlation between the values of isomer shifts and magnetic moments of

Presentado 8 de febrero de 1985.

© Universidad de Oriente

different complexes. In regard with the influence of the uncoordinated anion no study has been reported on dithiocarbamate complexes. The influence of the method of synthesis has only been reported for iron (II) complexes with phenanthroline /7/.

The purpose of the present report consists in the study of the Mossbauer parameters, C-S valence bond frequencies and magnetic moments of tris (morpholinedithiocarbamate) iron (III), Fe $(MORFDTC)_3$ obtained under different conditions.

Experimental

The tris (morpholinedithiocarbamate) iron (III) complex, Fe $(MORFDTC)_3$, was synthesized in water under eight different conditions reported in table 1. In all cases, the complex was recrystallized in $CHCl_3$, dried at 353 ^{o}K and put under vacuum. No trace of the solvent was detected. Each product gave satisfactory elemental analysis.

The IR spectra were recorded as KBr pellets, in a SPECORD 75 spectrophotometer. The positions of the maxima were determined with $\pm$ 0,5 cm^{-1} error. The Mossbauer spectra were recorded on a Elscint AME-30A spectrometer with a 25 mCi ^{57}Co in Rh source and with $\pm$ 0,01 mm/s error. The spectra were converted to the sodium nitroprusside scale. The magnetic moments were made with $\pm$ 0,01 BM error by using a Faraday magnetobalance and Hg $/Co(SCN)_4/$ as standard. All measurements were made at 300 ^{o}K.

The Mossbauer spectra were fitted by a program based on treatment of Lorentzian curves. Linear correlations were made by a least squares fit.

Results and Discussion

The values of Mossbauer parameters presented in table 2 are similar to those reported by Duffy et al. /2/. Five products were

TABLE 1

SYNTHESIS CONDITIONS FOR $Fe(MORFDTC)_3$

Synthesis No.	μ eff (B.M.)	νC-S(cm^{-1})	ΔEq(mm/s)	δ(mm/s)
1	5,24	997	0,33	0,64
2	5,25	997	0,35	0,65
3	5,19	998	0,36	0,65
4	5,13	998,5	-	-
5	5,12	998,5	-	-
6	5,13	999	0,37	0,66
7	5,29	996	0,31	0,64
8	5,27	997	-	-

TABLE 2

EFF VALUES AND IR AND MOSSBAUER PARAMETERS FOR THE DIFFERENT SYNTHESIS OF $Fe(MORFDTC)_3$

Synthesis No.	MORFDTC:Fe Molar relation	pH	Anion of the Fe (III) salt	Volumen of washing-water (cm^3)
1	3:1	6,8	Cl	40
2	3:1	6,8	SO_4^{2-}	70
3	3:1	8,8	Cl^-	70
4	3:1	8,8	SO_4^{2-}	40
5	4:1	6,8	Cl^-	70
6	4:1	6,8	SO_4^{2-}	40
7	4:1	8,8	Cl^-	40
8	4:1	8,8	SO_4^{2-}	70

selected for Mossbauer spectral analysis according to their moments. All attempts to resolve the Mossbauer spectra into low and high spin fractions were unsuccessful due to high rate of interchange between both states.

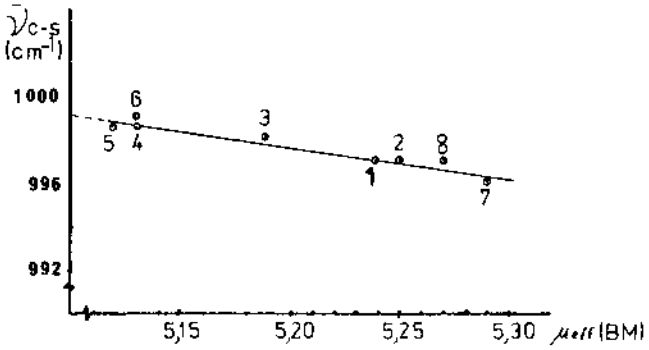


Fig. 1 Correlation between ν (C-S) and μ eff for the different synthesis of Fe(MORFDTC)$_3$.

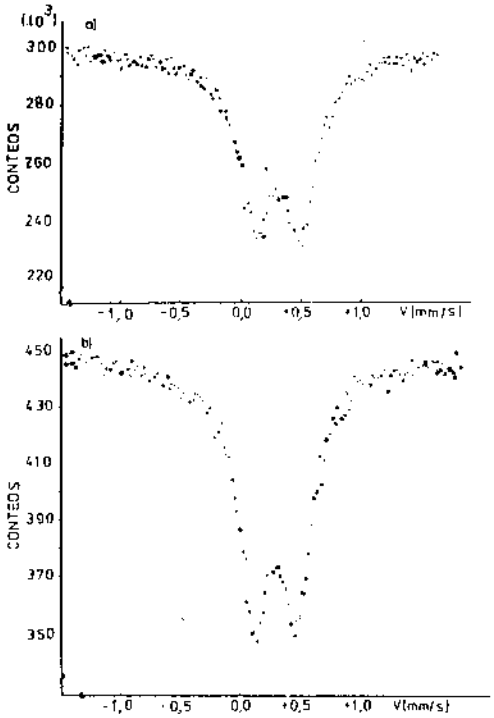


Fig.2 Mossbauer spectra for Fe(MORFDTC)$_3$ a) Synthesis 6; b) Synthesis 7.

The linear correlation between ν (C-S) and μ eff values (figure 1) presents a high coefficient of R = 0,96. Lower values of μ eff indicate a great tendency of the system towards the low spin state and therefore, a higher π -acceptor interaction of the dithiocarbamate with Fe(III), that increases the strength of the C-S bond.

The relation between quadruple splitting (Δ Eq) and μ eff (figure 3) presents a linear correlation coefficient R = 0,89. Duffy /2, 4/ did not observe such relationship although it should be expected since Δ Eq is the Mossbauer parameter that determines the spherical asymmetry of the electron density of the metal, which in the case of low spin iron (III), reaches its highest value.

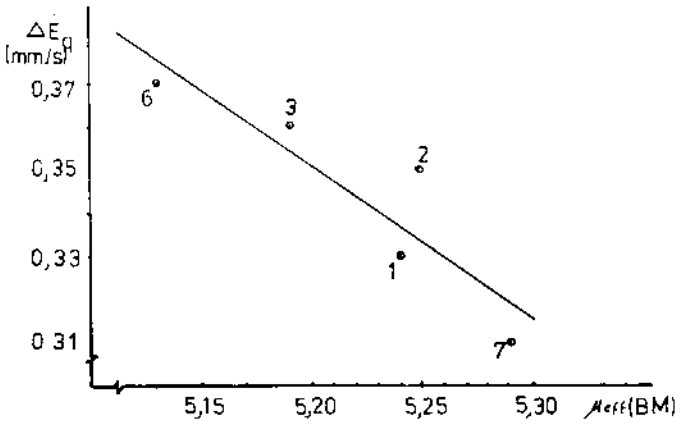


Fig. 3 Correlation between quadruple splitting, Δ Eq, and μ eff for the different synthesis of Fe(MORFDTC)$_3$.

The relation between the isomer shift (δ) and μ eff (figure 4) presents a coefficient R = 0,87. Since the variation of the isomer shift is very small, analysis of

these data must be done with caution. Nevertheless, some consideration can be made. The correlation presented in figure 4 has an opposite behavior to that reported by Duffy et al. /2, 4/ with different dithiocarbamates. This author explains his results following the criterium that the greater the population at the low spin state, the greater the π-acceptor character of the dithiocarbamate and therefore, the smaller the shielding of the "d" electrons on the "s" electrons. Similar results were obtained by Malliaris et al. /6/ studying spin state transitions in $Fe(MORFDTC)_3 \cdot nS$ (where S=organic solvent). On the other hand, they obtained a relationship between δ and μ eff similar to that reported here for the same complex but at different temperatures. They considered /6/ that apparently there is a second factor, that can only be observed within one compound (the same chemical composition). The elucidation of this phenomenon requires further study.

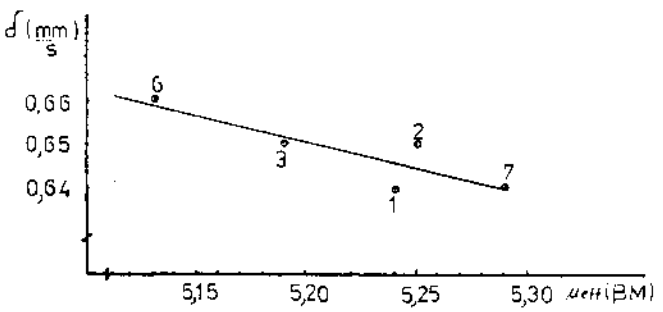


Fig. 4 Correlation between isomer shift, δ, and μ eff for the different synthesis of $Fe(MORFDTC)_3$.

The $Fe(MORFDTC)_3$ products reported here apparently differ in the populations of the low and high spin states due to the different grades of octahedral distortion in the crystalline state.

Bibliography

1. KETTMAN, V., F. PAVELCIK and J. MAJER: Collect. Cz. Chem. Comm., 46, 2307, 1981.
2. ELEY, R.R. and N.V. DUFFY: J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 3681, 1972.
3. PETRIDIS, D., et al.: Inorg. Chem., 21, 766, 1982.
4. RININGER, D., J.B. ZIMMERMAN and N.V. DUFFY: J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 689, 1980.
5. MALLIARIS, A. and V. PAPAEFTHIMIOU: J. Chem. Phys., 74, 3626 1981.
6. _____: Inorg. Chem., 21, 770, 1982.
7. GUTLICH, P.: Adv. Chem. Ser., 194, 405, 1981.

ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DE COMPUESTOS FURÁNICOS POR METODOS QUÍMICO FÍSICOS. Parte I: ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO Y CONFORMACIONAL DEL 1-FURIL -(2)- ETILIDEN MALONONITRILO

Francisco Fernández Gómez, Carolina Aguiar Puñal
Facultad de Química y Física. Universidad Central de Las Villas

Introducción

El estudio y desarrollo de los derivados furánicos es de gran interés en diferentes países del mundo, ya que los mismos en muchos casos son materia prima para la obtención de sustancias que pueden ser aplicadas como herbicidas, fungicidas, etc. La caracterización de estas sustancias ha sido realizada por diferentes métodos químico-físicos, tales como: espectroscopía ultravioleta, espectroscopía infrarroja, resonancia magnética nuclear, etc. /1, 9/.

En este trabajo se escogió la molécula de 1-furil-(2)- etiliden malononitrilo por ser punto de partida en la síntesis de otros derivados que reúnen las características antes mencionadas, planteándose los siguientes objetivos:

- conocer cuál de las dos conformaciones (s-cis o s-trans) es la más estable, o si ambas existen en igual proporción,
- realizar la interpretación del espectro infrarrojo de la sustancia teniendo en cuenta el tipo y número de vibraciones que presente la misma.

Parte Experimental

La molécula objeto de estudio presenta dos posibles isómeros rotacionales: s-cis y s-trans, cuyo equilibrio conformecional se muestra en la figura 1. El compuesto fue obtenido mediante una reacción de condensación /9/.

Se calcularon las energías de van der Waals para cada isómero rotacional, utilizando la ecuación de Hill /10/; en cada caso se tuvo en cuenta el valor de los radios de van der Waals, el valor del parámetro de Hill y la distancia en-

Presentado 15 de febrero de 1985
© Universidad de Oriente

tre los átomos, calculadas por métodos trigonométricos y geométricos. La molécula se consideró plana y sólo se toma en cuenta la energía de van der Waals en esta parte del trabajo.

Considerando que los métodos de cálculo utilizados son aproximados, los valores obtenidos para las energías de van der Waals no coinciden exactamente con los valores reales, aunque sí en cuanto a las proporciones relativas de los isómeros.

Se registró además, el espectro infrarrojo de la sustancia utilizando la técnica de la pastilla de KBr (figura 2). El equipo utilizado fue un espectrofotómetro infrarrojo Pye Unicam modelo SP-2000.

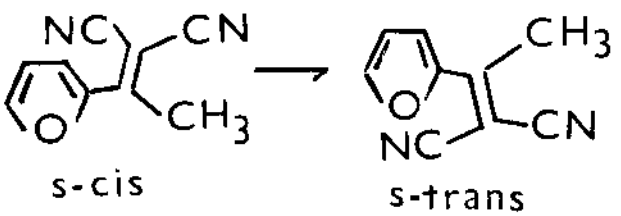


Fig.1 Equilibrio conformacional del 1-furil-(2)-etiliden malononitrilo

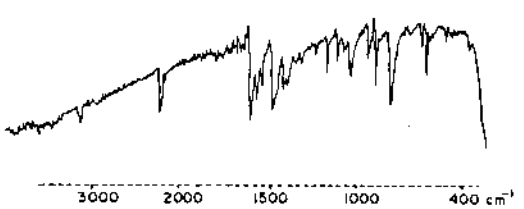


Fig.2 Espectro IR del 1-furil-(2)-etiliden malononitrilo

Resultados y Discusión

Los valores totales de las energías de van der Waals de los isómeros rotacionales s-cis y s-trans resultaron ser de 4 267 kJ/mol y 4 424 kJ/mol respectivamente.

De acuerdo con este resultado, la diferencia de energía entre ambas conformaciones es de 157 kJ/mol, lo que indica que el isómero s-cis debe predominar sobre el s-trans; el resultado es previsible ya que en la conformación s-trans existe una disposición en la que están cerca un átomo de oxígeno y uno de nitrógeno, y por la electronegatividad de ambos tenderán a repelerse, pudiéndose explicar que esas fuerzas de repulsión desestabilizan a la molécula.

En el caso de la conformación s-cis, los átomos se encuentran dispuestos de tal forma que un átomo de nitrógeno está situado cerca de un átomo de hidrógeno y la diferencia de electronegatividades entre ambos permite que se atraigan. Esto trae como consecuencia una posición favorable para ambos, que permite la estabilidad de la molécula.

El análisis del espectro infrarrojo de la molécula objeto de estudio aparece en la tabla 1. La molécula presenta 48 modos normales de vibración, siendo 18 de valencia, 29 de deformación y uno de pulsación del anillo.

En todos los casos, las asignaciones se han hecho sobre la base

TABLA 1

ALGUNAS VIBRACIONES FUNDAMENTALES DEL 1-FURIL-(2)- ETILIDEN MALONONITRILO

Frecuencia (cm^{-1})	Intensidad	Asignación
355	w	γ (CCN)
450	v.w.	δ anillo
592	m	γ (C=C-C), δ anillo
765	m	δ (C=C-C)
790	m	δ (C-C=C)
885	m	Q^+(C-O), δ (C-C=C), β (C=C-H), Q^+(C-C)
1 025	m	pulsación del anillo
1 035	w	Q^-(C-O), β (C-C-H), δ(C-O-C), β (C=C-H)
1 100	w	ν $(C-O-C)_{as}$, β (C=C-H)
1 335	w	δ $(CH)_{ter}$
1 390	m	δ(C-C-H), δ $(CH_3)_s$, Q'(C-C), Q^+(C-O)
1 455	m	δ $(CH_3)_{as}$
1 475	w	δ $(CH_3)_{as}$
1 530	m	δ $(C=C)_{anillo}$
1 590	s	ν(C=C), Q^-(C-O), β (C-C-H)
1 650	w	ν $(C=C)_{conj}$
2 220	s	ν(C≡N), Q'(C-C)
2 940	w	ν $(CH_3)_{as}$

de la comparación con los espectros calculados de los fragmentos más importantes y existe una coincidencia aceptable con relación a lo reportado en la literatura /11, 15/.

Conclusiones

1. El resultado del estudio conformacional arroja como forma predominante el isómero rotacional s-cis.
2. Se obtuvo el espectro infrarrojo del 1-furil- (2)- etiliden malononitrilo, por primera vez, en la región de 200 a 400 cm^{-1}.
3. Se interpretó dicho espectro para todo el rango infrarrojo.

Bibliografía

1. SHUFLEDOVICH, V.I., et al.: Izv. Akademia Nauk, SSSR, Sibirsk. otd., pp. 118-120, 1964.
2. SHEINKER, V.N., E.G. MERINOVA, O.A. OSIPOV: Zh. Obsch. Khim., 46, 3, pp. 660-665, 1976.
3. VOLKA, K., S.K. ADAMEK: Spectrochimica Acta, Part A, 36A, 2, pp. 397-401, 1976.
4. KOZIMA, K., Y. YOSHIRO: J. Amer. Chem. Soc., vol. 81, No. 16, p. 4159, 1959.
5. HUCKERBY, T.N.: Tetrahedron Letters, 4, pp. 353-356, 1971.
6. LARSEN, B.: Acta Chem. Scand., 26, 4, pp. 1736-1738, 1972.
7. FERNÁNDEZ BERTRÁN, J.: Rev. CENIC, Ser. Fís., 4, pp. 1-10, 1973.

8. CHADWICK, D.J.: J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2, 4, pp. 451-452, 1976.

9. JONES, G.: Organic Reactions Ber., 27, p. 2346, 1894.

10. HILL, T.L.: J. of Chem. Phys., vol. 16, No. 4, p. 399, 1948.

11. KATRIZKY, A.R.: Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, vol. 2, Academic Press, pp. 199-208, N.Y.,E.U.A., 1963.

12. NAKANISHI, K.: Infrared Absorption Spectroscopy. Holden Day, San Francisco, E.U.A., 1962.

13. COLTHUP, N.V., et al.: Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. Academic Press, N.Y., E.U.A., 1964.

14. CROSS, A.D.: Introduction to Practical Infrared Spectroscopy. Butterworths, Londres, Inglaterra, 1964.

15. RAO, C.N.: Chemical Applications of Infrared Spectroscopy. Academic Press, N.Y., E.U.A., 1963.

SISTEMA AUTOMATIZADO DE ORDENACIÓN Y BÚSQUEDA DE SUSTANCIAS CONOCIENDO SUS ESPECTROS INFRARROJOS

Jorge Díaz, Rolando Aguilera, Manuel Betancourt, Nidia Sánchez, Elia Ortiz, Caridad Ortiz

Facultades de Física-Matemática y Química. Universidad de Oriente

Introducción

Resulta un índice del avance de cualquier rama de la ciencia y la técnica el empleo de medios de cálculo y las técnicas computacionales. En particular, en la química, se ha realizado un intenso trabajo a nivel internacional para la introducción y aprovechamiento de las técnicas de computación en la investigación y la docencia.

Entre las múltiples direcciones de tal esfuerzo, se destacan los diversos trabajos realizados con vistas a la identificación de sustancias desconocidas a partir de datos espectrales almacenados. El trabajo que hemos realizado tiene como objetivo la creación de un sistema de búsqueda de sustancias desconocidas a partir de sus espectros infrarrojos.

¿Cómo realizamos actualmente la labor de identificación?

Existe una cartoteca con aproximadamente 10 000 tarjetas, en cada una de las cuales se registra toda una serie de informaciones correspondientes a una sustancia, así como el grafo espectral que debe producir si se somete a un análisis con rayos infrarrojos.

Cuando nos enfrentamos al análisis de una sustancia que no conocemos a priori, por ejemplo el análisis de alguna que se logre colectar en el lugar donde se haya cometido un delito, la sometemos a un análisis por infrarrojos y obtenemos su grafo. Por comparación de las regiones de sus bandas más intensas (marcas espectrales) y otros parámetros químicos, el especialista deberá determinar a cuál sustancia en cartoteca corresponde la muestra analizada.

Evidentemente este proceso de búsqueda tiene grandes desventajas:

- La comparación entre el espectro de la sustancia desconocida con los de cartoteca es un procedimiento fundamentalmente vi-

Presentado 15 de febrero de 1985

© Universidad de Oriente

sual y, por lo tanto, constituye una fuente de error.

- El proceso de búsqueda resulta largo, aun cuando el especialista sólo trabaje con un grupo de sustancias, pero: ¿esto no es acaso una limitación? ¿Y si la sustancia desconocida no es ninguna de aquellas con las que se acostumbra a trabajar?
- Se requiere, de acuerdo con lo anterior, que el especialista tenga que discernir aproximadamente cuál grupo de sustancias debe analizar.

Resultaría beneficioso automatizar la búsqueda para la identificación de una sustancia desconocida, a partir de su espectro infrarrojo, en un volumen tan grande de datos como lo es la cartoteca; esto se hace imprescindible, y se han desarrollado múltiples métodos para la identificación de sustancias, de los cuales escogemos uno de comparación de marcas espectrales propuesto en /3/ y que exponemos a continuación:

DESCRIPCION DEL METODO QUIMICO

Del grafo espectral de la sustancia desconocida se toman las regiones de sus 8 bandas más intensas y se comparan con el octeto conformado por las regiones de las 8 bandas más intensas (en ambos casos las regiones se organizan por orden decreciente de intensidad) de las sustancias en cartoteca, de acuerdo con el criterio de comparación que ilustramos mediante un ejemplo:

Espectro desconocido

		34	22	23	28	56	09	07	08	Diferencia
E c	34	+								0
s o	22	I	+							0
p n	56	I	I	-	-	+				2
e o	23	I	I	+		I				0
c c	28	I	I	I	+	I				0
t i	09	I	I	I	I	I	+			0
r d	08	I	I	I	I	I	I	-	+	1
o o	60	I	I	I	I	I	I	-	I	1
										4

Se compara cada marca espectral i del espectro conocido (i=1..8) con j del desconocido (j=1..8). Se localiza la marca, así como a toda la columna j, para evitar que la marca del espectro desconocido sea nuevamente comparada, mientras no se encuentre (dentro del conjunto de marcas espectrales desconocidas no marcadas con + e I) se marca con - (comparación desafortunada) y se incrementa un valor que se denomina diferencia entre ambos espectros. Se considera en el método de solución químico expuesto, que una sustancia es "parecida" a la desconocida si su diferencia en valor es menor a una prefijada (diferencia máxima). El algoritmo crea un conjunto con las sustancias cuyos espectros difieran en valor menor a la diferencia máxima con el espectro desconocido. Se ha probado que con una probabilidad mayor al 90 %, la sustancia desconocida se encontrará dentro del conjunto de sus "parecidas".

INSTRUMENTACION COMPUTACIONAL

El primer paso fue seleccionar, de cada tarjeta de la cartoteca del grupo escogido para la prueba, sus datos fundamentales: fórmula molecular, nombre del compuesto, las 8 marcas espectrales, número de tarjeta en cartoteca; los que se codifican en una tarjeta perforada convenientemente. La información colectada de la cartoteca, conforma un fichero de datos que se conoce como fichero-librero.

Seguidamente se realiza un sistema de programas cuya composición es:

Validación

Su finalidad es la detección de algunos errores que puedan producirse en la codificación y/o en la perforación, así como alertar al personal codificador acerca de la importancia de tomar con precisión las marcas espectrales.

Actualización

Los datos validados se agregan al fichero-librero, soportado en memoria externa (banda magnética en la CID-300 o disco de 5 pulgadas en la micro NEC-9801f).

De proceso

Una de las cuestiones más polémicas en la instrumentación del método químico ya expuesto, es la ordenación de la información y a partir de ella decidir el soporte externo a usar y la forma de organizar el fichero, pues tal volumen de datos requiere que se conforme una base de datos eficiente.

Se pensó en una organización que se correspondiera con alguna forma de agrupación de las sustancias y entonces introducir otro parámetro en el registro de datos de la sustancia desconocida para así acceder directamente al grupo que se supone pertenezca aquella, pero esto presentaba dos inconvenientes.

1. No es posible una partición de la cartoteca.
2. La dificultad de dar ese parámetro extra de la sustancia desconocida (puede ser incluso imposible).

Se llegó a la conclusión que de acuerdo a los datos que en estos momentos se almacenan y procesan, lo recomendable es organizar el fichero en forma secuencial. Entonces, el proceso consiste en la comparación de las marcas espectrales de la sustancia desconocida con las correspondientes de cada una de las sustancias en el fichero-librero, acorde al algoritmo ya descrito en páginas anteriores.

El programa de proceso tiene como entradas:

- El fichero librero.
- El octeto compuesto por los números de las regiones donde se localizan las bandas más intensas del espectro de la sustancia desconocida.

Sus salidas son:

- Los datos de identificación de las sustancias codificadas en el fichero-librero que se consi-

deran "parecidas" a la desconocida o un mensaje si no encuentra ninguna.

Con tales datos, el especialista químico tendrá una buena herramienta para la identificación de la sustancia desconocida con alto grado de probabilidad.

Conclusiones

Con la instrumentación realizada se aspira a lograr una reducción notable en el tiempo de identificación de una sustancia. Por la cantidad de datos que se procesan, el uso de la computadora es imprescindible para lograr tal reducción y para minimizar los efectos de errores por búsqueda manual. Resulta evidente que se requiere que los datos con que se actualice el fichero-librero y los que se tomen del espectro desconocido sean dados con la mayor exactitud posible.

El sistema se ha instrumentado en FORTRAN en la CID-300, usando banda magnética como soporte para los datos de la cartoteca. También está instrumentado en la microcomputadora NEC en BASIC empleando soporte con disco de 5 pulgadas. En este caso las entradas se realizan por display, y las salidas por éste o impresas.

Resulta posible en el futuro enriquecer el fichero con nuevos datos para cada una de las sustancias en él presentes, la inclusión de nuevas sustancias, el estudio de nuevas formas de organización del fichero e instrumentación, en dependencia de los nuevos datos con que se cuente, y las posibilidades del software de la instalación que se escoja.

El sistema puede ser empleado en la docencia (en particular la versión en BASIC que es conversacional), así como en organismos relacionados con ramas químicas.

Bibliografía

1. ZUPAN, J.: Anal. Chim. Acta 103, 273, 1978.
2. HIPPE, Z., R. HIPPE: Appl. Spectroscopy Revs. 16, 135, 1980.
3. SCHAARSCHMIDT, K.: Application of Computer Technique for Storage and Retrieval of Infrared Spectra, Informationen der T.U.D., pp. 7-14, 1980.
4. _____: Z. Chem., 18, p. 337, 1978.
5. CARHART, E., et al.: Comput - Assisted. Struct. Elucidation Symp. 54, 126, 1977.

ESTUDIO DEL SISTEMA $CoCl_2$-$NiCl_2$-H_2O a 30°C

Martha Sanfeliz Prieto, Irela Abella
Facultad de Química. Universidad de Oriente

Introducción

El sistema $CoCl_2$ - $NiCl_2$ - H_2O a 30 °C, se estudia con el objetivo de conocer las influencias que causan la adición de una de estas sales sobre la solubilidad de la otra y viceversa.

La selección de las sales de Co(II) y Ni (II) se realiza debido a que estos elementos son constituyentes del mineral laterítico, por lo que tiene gran importancia conocer el comportamiento de estos iones en solución.

La temperatura de 30 °C se selecciona con el objetivo de mantener uniformidad con respecto a trabajos anteriores realizados en esta dirección; además, de acuerdo con la literatura /1/, a 30 °C el agua experimenta cambios en su estructura los cuales pueden originar fenómenos en la interacción entre los iones en solución.

Parte Experimental

Para construir la isoterma de solubilidad, se partió de una solución saturada de $CoCl_2$, haciendo adiciones sucesivas del agente salino $NiCl_2$. Estas muestras se colocaron en balones sellados en un termostato a la temperatura de 30 ± 0,01 °C y se agitaron durante el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de máxima saturación, determinado previamente, el cual resultó ser de 5 horas. Luego de cada adición, se tomaron muestras tanto de la fase líquida como del residuo húmedo y se les determinó su composición.

En la fase líquida se determinó simultáneamente la concentración de Ni (II) y Co (II) mediante la valoración complexométrica por retroceso con EDTA /2/. La concentración de Co (II) se determinó por valoración potenciométrica con hexacianoferrato (III) de potasio en medio amoniacal /3/.

El contenido salino total del sólido húmedo se determinó por el método gravimétrico indirecto /4/.

Estas mismas muestras desecadas se diluyeron y luego se valoraron potenciométricamente con hexacianoferrato (III) de potasio, determinándose la concentración de $CoCl_2$.

Presentado 24 de enero de 1985
© Universidad de Oriente

La concentración de $NiCl_2$ en ambas fases se calculó por diferencia entre el contenido salino total y el de $CoCl_2$.

Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos de la concentración de ambas fases, expresados en % en peso, se representaron en el triángulo de Gibbs (figura 1).

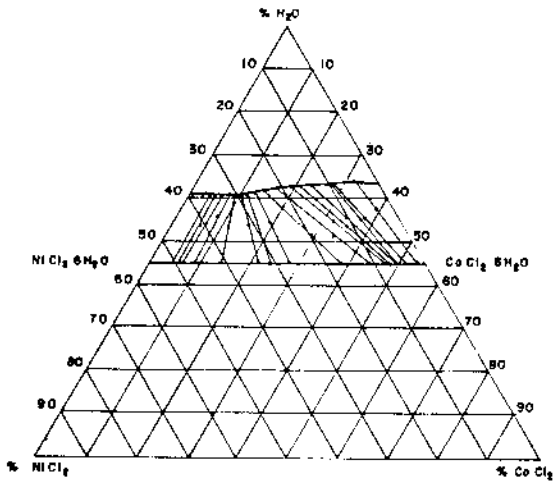


Fig. 1. Isoterma de solubilidad en el triángulo de Gibbs sistema $CoCl_2$- $NiCl_2$- H_2O a 30 °C.

Mediante la transformación de los datos en % en peso a molalidad, fueron construidos los diagramas correspondientes, que se representan en las figuras 2 y 3.

Se calcularon los valores de coeficientes de efecto salino Ks y de distribución física Kd y se construyeron las curvas

$\Delta m_1 = f(m2)$ y $\Delta m_1 = f(m_1)$, las cuales aparecen representadas en las figuras 4 y 5.

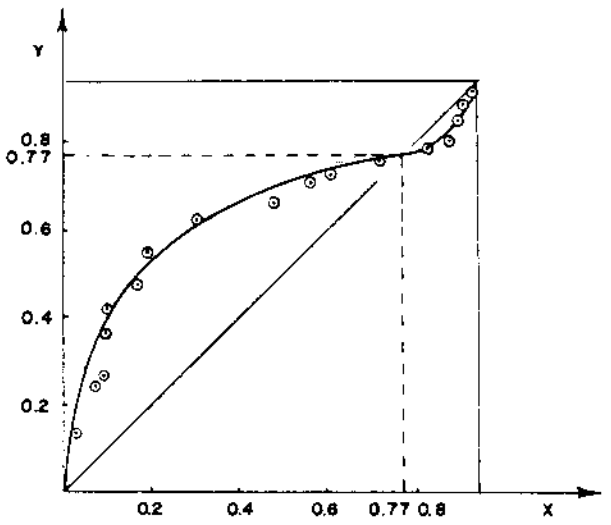


Fig.2 Curva de distribución de Roozeboom. Sistema $CoCl_2$-$NiCl_2$-H_2O a 30 °C.

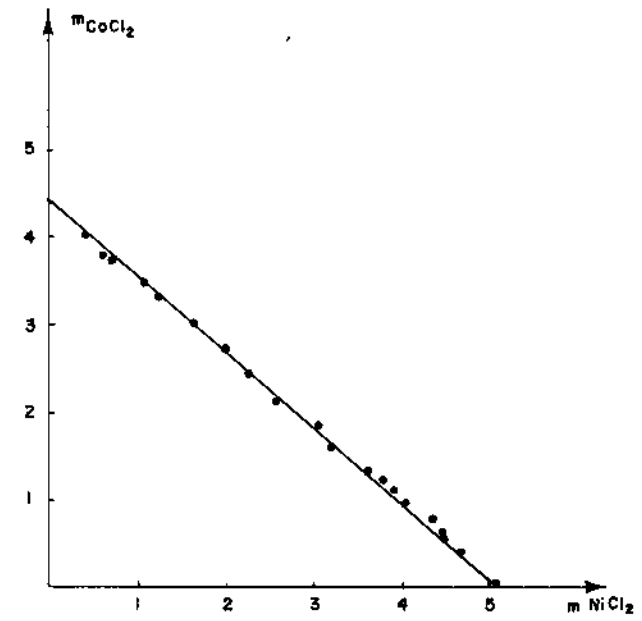


Fig.3 Isoterma de solubilidad en el diagrama de Schreinemakers. Sistema $CoCl_2$-$NiCl_2$-H_2O a 30 °C.

De los resultados obtenidos se observa que la curva de solubilidad, representada en el triángulo de Gibbs (figura 1), resultó ser continua; y la fase sólida, una serie de soluciones sólidas con-

tinuas que descansa sobre la línea de unión del $NiCl_2.6H_2O$ y $CoCl_2.6H_2O$.

Debido a que en el sistema se presenta la formación de una serie de soluciones sólidas continuas, se utiliza la clasificación elaborada por Roozeboom /5, 6/, obteniéndose una curva que corresponde al tipo II de dicha clasificación, la cual se representa en la figura 2.

La primera y segunda región de la curva de distribución, corresponden a puntos de la isoterma de solubilidad cuyas líneas de conexión pasan, al ser prolongadas, a la derecha e izquierda respectivamente, del vértice del agua, en el triángulo de Gibbs.

En el punto de intersección de la curva de distribución con la diagonal del diagrama, las fracciones molales de $NiCl_2$ en la fase líquida y en la fase sólida son iguales. La solución en este punto es congruentemente saturada y la composición es de 9,00 % de $CoCl_2$; 30,50 % de $NiCl_2$ y 60,50 % de H_2O.

Los datos de % en peso fueron transformados en molalidad y representados en el triángulo de Schreinemakers (figura 3), observándose que la función de efecto salino /7/ cumple con la ecuación de una línea recta

$$y = -0,86x + 4,42$$

donde

y = molalidad de $CoCl_2$ en la solución ternaria en equilibrio

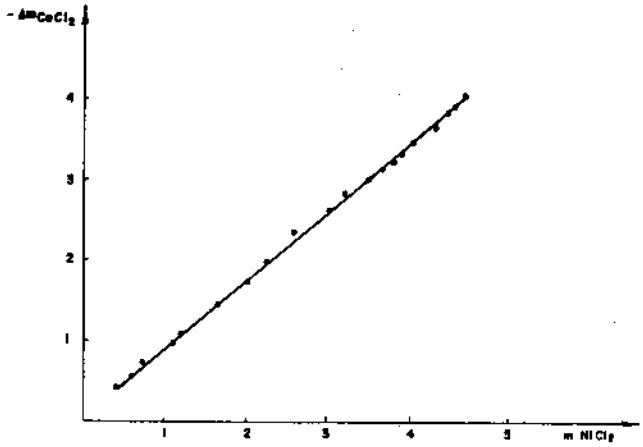


Fig.4 Análisis del efecto salino del sistema $CoCl_2$-$NiCl_2$-H_2O a 30 °C

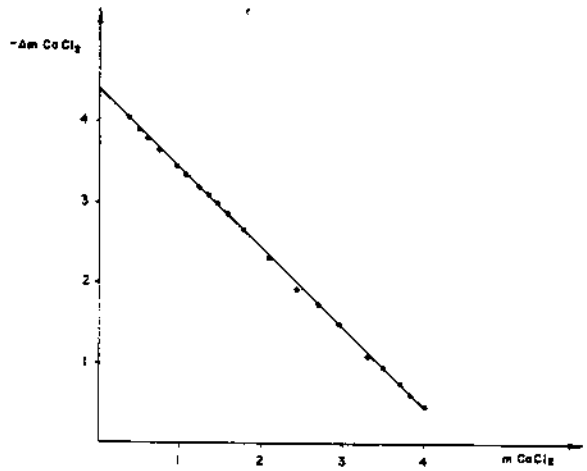


Fig.5 Análisis de la distribución fásica del sistema $CoCl_2$-$NiCl_2$-H_2O a 30 °C

x = molalidad de $NiCl_2$ en la solución ternaria en equilibrio.

El valor de la pendiente muestra la relación de salificación entre ambas sales, y el término independiente el valor de máxima saturación de la solución binaria del $CoCl_2$.

La recta muestra un efecto salino negativo provocado por la sustitución paulatina de los iones Co(II) de la solución binaria por los iones Ni(II) del agente salino, evidenciando además la no existencia de un punto invariante isotérmico.

Como se sabe /6/, la formación de un sistema con soluciones sólidas continuas, es característico de mezclas de sales isomorfas, tal como es nuestro caso, dado que tanto el $NiCl_2.6H_2O$, como el $CoCl_2.6H_2O$ pertenecen al sistema monoclínico y los parámetros de sus redes cristalinas son muy semejantes.

La isoterma de solubilidad es prácticamente paralela a la base del triángulo, lo que está de acuerdo con los resultados que el por ciento de sal total en la solución permanezca constante a lo largo de la misma; esto, unido al hecho de que tanto la concentración del $NiCl_2$ como la del $CoCl_2$ en las mezclas binarias son muy semejantes, hace que dicho por ciento varíe paulatinamente desde 36,50 % en el $CoCl_2$, hasta 39,50 % en el $NiCl_2$.

La curva del coeficiente de efecto salino /8/ $\Delta m_{CoCl_2} = f(^{m}NiCl_2)$ (figura 4) es una línea recta lo cual significa que ocurre un efecto salino negativo.

La curva del coeficiente de distribución fásica /8/ $- \Delta m_{CoCl_2} = f(^{m}CoCl_2)$ (figura 5) presenta una trayectoria lineal.

El valor máximo de Kd corresponde a la solución saturada de $CoCl_2$.

Conclusiones

1. El sistema $CoCl_2 - NiCl_2 - H_2O$ a 30 °C presenta una isoterma de solubilidad con formación de fase sólida continua $(Co,Ni)Cl_2 . 6H_2O$.
2. El sistema corresponde al tipo II de la clasificación de Roozeboom.
3. Los resultados experimentales obtenidos concuerdan con los esperados para sales isomorfas como lo son el $NiCl_2.6H_2O$ y el $CoCl_2 . 6H_2O$.
4. La función de efecto salino es una línea recta cuya ecuación es $y = -0,86x + 4,42$ y representa el desplazamiento de una sal por otra en la solución.
5. El punto de la curva que representa una solución congruentemente saturada tiene una composición de 9,00 % de $CoCl_2$, 30,50 % de $NiCl_2$ y 60,50 % de H_2O.
6. La curva correspondiente a los valores de coeficiente de efecto salino muestra un efecto salino negativo a lo largo de toda la isoterma de solubilidad.
7. La curva correspondiente a los valores de coeficiente de distribución fásica presenta una trayectoria lineal, corroborándose la no existencia de un punto invariante isotérmico.

Bibliografía

1. DROST-HANSEN, W.: Proc. Int. Symp. Water Desalination 1st. Washington D.C. 1 , 382, 1965.

2. VOGUEL, A.J.: Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. Third Ed. Longmans Green and Co. Ltd. London.

3. MARAÑON, A., J. CIHALIK: Revista Científica de la U.O., Ciencias Naturales y Matemáticas. Año II, No. 2, 1978.

4. SANFELIZ, M., O. RAMIREZ: Revista Científica de la U.O., Ciencias Naturales y Matemáticas. Año II, No. 2, 1978.

5. FINDLAY, A.: The Phase Rule. Ninth Ed. Dover Publications Inc., Nueva York, 1951.

6. RICCI, J.E.: The Phase Rule and Heterogeneous Equilibrium. D.Van Nostrand Company, E.U.A., 1951.

7. LILICH, L.S., L.V. CHERNY: Zh. Neorgan. Khim. 13 (7) 43, 1968.

8. BOGOYAVLENSKII, R.S.: Russ. J. Inorg. Chem. 10 (7) 929, 1965.

ESTUDIO DEL SISTEMA $Co(NO_3)_2$-$Ni(NO_3)_2$-H_2O a 30 °C

Martha Sanfeliz Prieto, Martha Caballero Griñán, Alina Morales Videaux

Facultad de Química. Universidad de Oriente

Introducción

El estudio de sistemas ternarios acuosos de electrólitos brinda la información de la variación de la solubilidad de uno de ellos en presencia del otro. Con este objetivo se estudia el sistema $Co(NO_3)_2$ - $Ni(NO_3)_2$ - H_2O a 30 °C.

La selección de las sales de Co(II) y Ni(II) tiene una gran importancia, ya que estos elementos son constituyentes del mineral laterítico, por lo que la investigación del comportamiento de sus solubilidades recíprocas da la posibilidad de utilizar estos resultados relacionándolos con los procesos hidrometalúrgicos de extracción de níquel y cobalto.

La temperatura seleccionada obedece a un criterio de uniformidad con trabajos anteriores /1/.

Parte Experimental

La solubilidad recíproca de las sales se estudió con ayuda del método de saturación isotérmica utilizando un termostato con agua a la temperatura de 30 ± 0,01 °C. Las sales utilizadas fueron sometidas a un proceso de recristalización fraccionada. Se partió de una solución saturada de $Co(NO_3)_2$, haciendo adiciones sucesivas del agente salino $Ni(NO_3)_2$ en balones sellados introducidos en el termostato a la temperatura anteriormente referida, agitándose el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de máxima saturación determinado previamente. El tiempo resultó ser de 9 horas tomándose muestras, después de cada etapa de adición y agitación, tanto de la fase líquida como del residuo húmedo y determinándoseles su composición.

Para la determinación del contenido salino total, tanto en fase líquida como en el residuo húmedo, se utilizó el método de valoración complexométrica por retroceso con EDTA /2/ y para la determinación de la concentración de Co(II) en presencia de Ni(II), se utilizó la valoración potenciométrica con hexacianoferrato (III)

Presentado 15 de febrero de 1985

© Universidad de Oriente

de potasio en medio amoniacal /3/, determinándose la concentración de Ni(II) por diferencia.

La composición de la fase sólida se determinó por el método del residuo húmedo de Schreinemakers.

Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos de la concentración de ambas fases expresados en % en peso, se representaron en el triángulo de Gibbs (figura 1).

Mediante la transformación de los datos en % en peso a molalidad fueron construidos los diagramas correspondientes que se representan en las figuras 2 y 3.

Con los valores de coeficientes de efecto salino, Ks y de distribución física, Kd, fueron construidas las dependencias $\Delta m_1 = f(m_2)$ y $\Delta m_1 = f(m_1)$, las cuales aparecen representadas en las figuras 3 y 4.

De los resultados obtenidos se observa que la curva de solubilidad representada en el triángulo de Gibbs (figura 1) resultó ser continua; y la fase sólida, una serie de soluciones sólidas continuas que descansa sobre la línea de unión del $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Debido a que en el sistema se representa la formación de una serie continua de soluciones só-

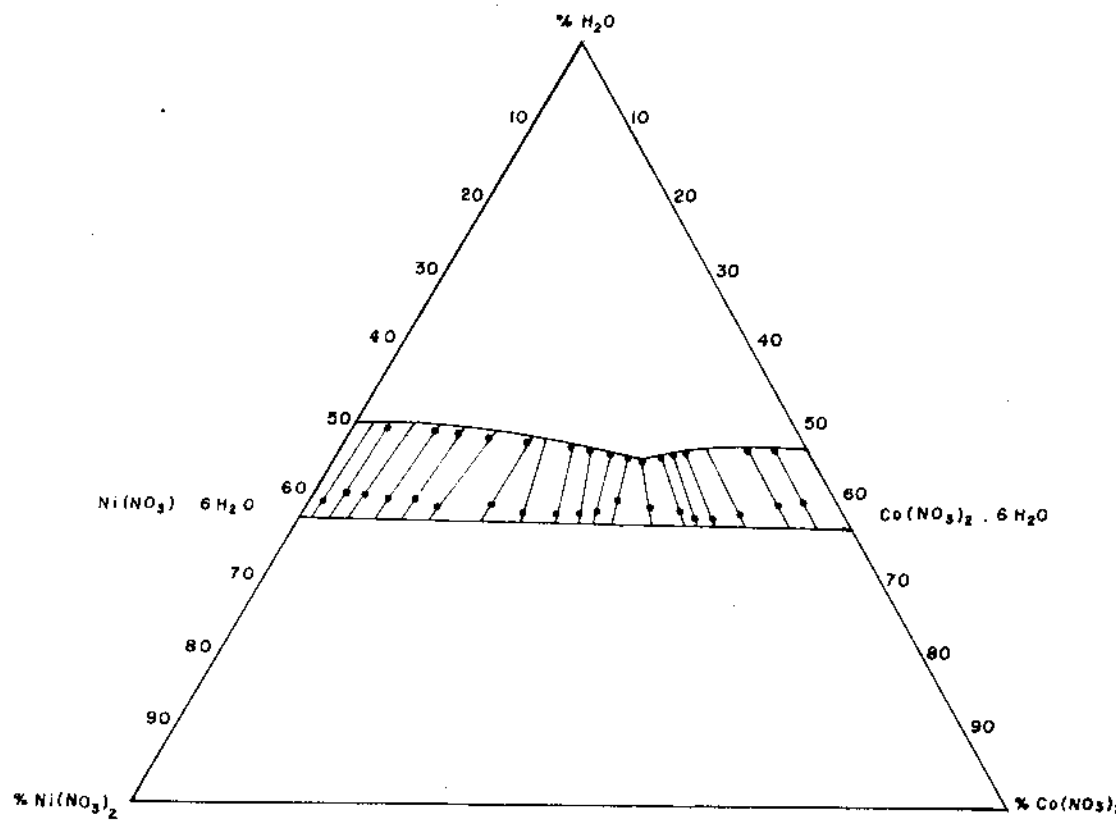


FIG.1 ISOTERMA DE SOLUBILIDAD DEL SISTEMA $Co(NO_3)_2 - Ni(NO_3)_2 - H_2O$ A 30°C

lidas continuas, se utiliza la clasificación elaborada por Roozeboom /4, 5/ obteniéndose una curva que corresponde al tipo II de dicha clasificación la cual se representa en la figura 2. Como puede observarse, ésta presenta una región por encima, otra por debajo y un punto de intersección con la diagonal del diagrama.

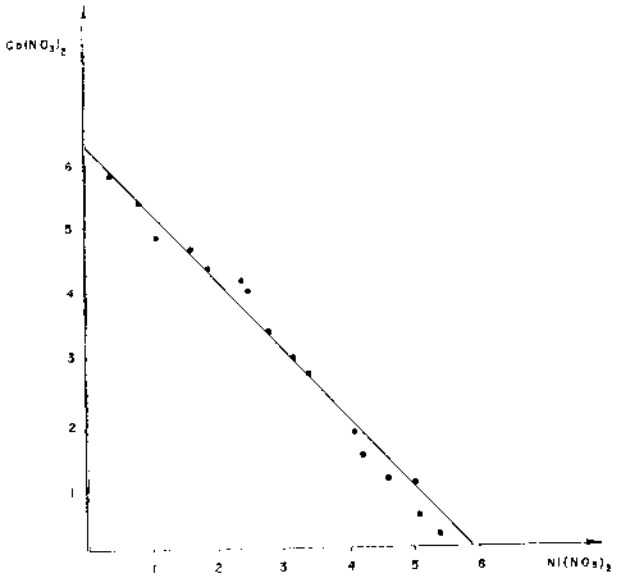


FIG. 2 DIAGRAMA DE SCHREINEMAKERS

En el punto de intersección de la curva de distribución con la diagonal del diagrama, las fracciones molares de $Co(NO_3)_2$ en las fases líquida y sólida, son iguales. La solución en este punto es congruentemente saturada y en relación con la isoterma de solubilidad en el triángulo de Gibbs, corresponde al mínimo contenido de agua, con una composición aproximada de 34,80 % de $Co(NO_3)_2$; 21 % de $Ni(NO_3)_2$ y 44,20 % de H_2O, cuya línea de conexión al prolongarse pasa por el vértice del agua. Las regiones de la curva de distribución por encima y por debajo de la diagonal corresponden a puntos de la isoterma de solubilidad cuyas líneas de conexión pasan, al ser prolongadas, a la derecha e izquierda respectivamente del vértice del agua en el triángulo de Gibbs.

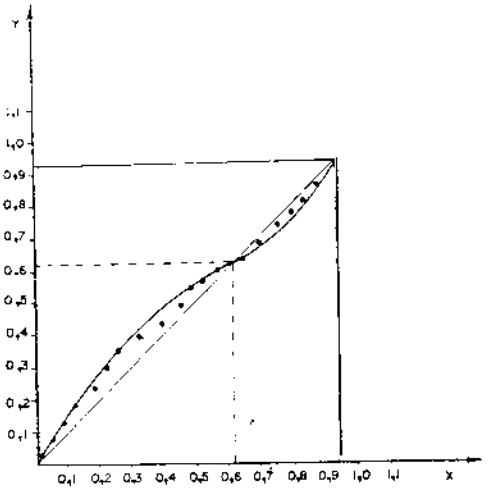


FIG. 3 CURVA DE DISTRIBUCION DE ROOZEBOOM SISTEMA $Co(NO_3)_2$ - $Ni(NO_3)_2$ - H_2O a 30°C

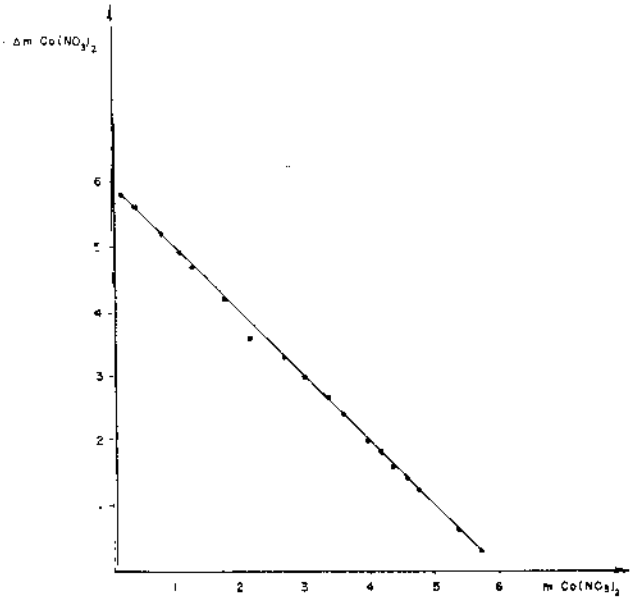


FIG 4 ANALISIS DE LA DISTRIBUCION FASICA

Los datos de % en peso fueron transformados en molalidad y representados en el diagrama de Schreinemakers (figura 3) observándose que la función de efecto salino /6/ cumple con la ecuación de una línea recta y = 1,05 x + + 6,1; donde y = molalidad de $Co(NO_3)_2$ en la solución ternaria en equilibrio y m = molalidad de $Ni(NO_3)_2$ en la solución ternaria en equilibrio.

El valor de la pendiente muestra la relación de salificación entre ambas sales; y el término independiente, el valor de máxima saturación de la solución binaria de $Co(NO_3)_2$. Esta recta establece la correlación entre la solubilidad recíproca de ambas sales y muestra la disminución lineal de la solubilidad del $Co(NO_3)_2$ a medida que aumenta la concentración del $Ni(NO_3)_2$ en la solución ternaria en equilibrio, lo cual indica el efecto salino negativo provocado por la sustitución paulatina de los iones de Co(II) de la solución binaria saturada, debido a la presencia de los iones Ni(II) del agente salino, evidenciando además la no existencia de un punto invariante isotérmico.

Se conoce /5/ que la formación de un sistema con soluciones sólidas continuas es característico de mezclas de sales isomorfas, tal como ocurre en nuestro caso, lo cual está en correspondencia con los resultados obtenidos.

Todos los valores de Ks son negativos y la curva que caracteriza al Kd presenta una trayectoria lineal. Este comportamiento indica que en el sistema tiene lugar un efecto único salino negativo provocado por el desplazamiento ordenado de los iones Co(II) de su esfera de hidratación, por parte de los iones Ni(II) del agente salino.

La forma de la isoterma de solubilidad, prácticamente paralela a la base del triángulo, es una evidencia clara de que durante la redistribución del agua entre los iones no ocurren cambios en la estructura de la isoterma.

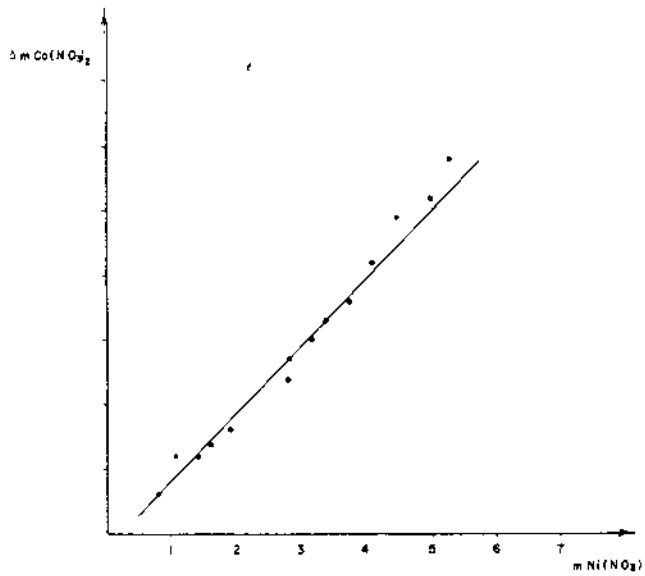


FIG. 5 ANALISIS DEL EFECTO SALINO

Conclusiones

1. El sistema estudiado $Co(NO_3)_2$ - $Ni(NO_3)_2$ - H_2O a 30 °C presenta una isoterma de solubilidad con formación de una fase sólida continua (Co, Ni) $(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ en equilibrio con la solución.

2. El sistema pertenece al tipo II de la clasificación de Roozeboom, lo que concuerda con lo que reporta la literatura para sistemas formados por sales isomorfas.

3. El punto de la curva que representa la solución congruentemente saturada tiene una composición aproximada de 34,80 % de $Co(NO_3)_2$. 21,00 % de $Ni(NO_3)_2$ y 44,20 % de H_2O.

4. La curva que representa el efecto salino: $m_{Co(NO_3)_2} = f\ m_{Ni(NO_3)_2}$ resultó ser una línea recta cuya ecuación cumple con Y = 1,05 x 6,1 la cual establece la correlación entre la solubilidad recíproca de ambas sales.

5. El análisis del efecto salino observado indica un efecto único salino negativo, provocado por la sustitución paulatina de la sal saturada debido a la presencia del agente salino.

6. Los valores correspondientes a los coeficientes de efecto salino Ks y los coeficientes de distribución física Kd, son negativos y sus respectivas curvas presentan trayectoria lineal corroborándose el efecto salino negativo.

7. La forma de la isoterma de solubilidad, así como el análisis de los efectos salinos observados, evidencian que durante el proceso de salificación no existen cambios ni en la naturaleza del efecto salino, ni en la estructura de la solución.

Bibliografía

1. SANFELIZ, M., N. GURRI, O. RAMIREZ: Revista Científica, Ciencias Naturales y Matematicas. Universidad de Oriente, Año II, No. 4, 1978.

2. VOGEL, A.J.: Textbook of Quantitative Inorganic Analysis . Third Ed., p. 434. Longmans Griem and Co. Ltd. London.

3. MARAÑON, A., J. CIHALIK: Revista Científica, Ciencias Naturales y Matematicas, Universidad de Oriente. Año II, No. 2, 1978.

4. FINDLAY, A.: The Phase . Ninth Ed. Dover, p. 378, Publications Inc. Nueva York, 1951.

5. RICCI, J.E.: The Phase Rule and Heterogeneous Equilibrium . p. 323, D. Van Nostrand Company, E.U.A., 1951.

6. LILICH, L.S., L.V. CHERNY: Zh. Neorgan Khim. 13 (7), 43, 1968.

COMPORTAMIENTO CATÓDICO DEL CUPRONÍQUEL 70/30 EN AGUA DE MAR EN CONDICIONES DE TRANSFERENCIA DE CALOR Y FLUJO LAMINAR

A. Cabezas, J. Porto, V. S. Pajomov, Y. Martínez, A. Aguilar
Centro de Investigaciones Químicas

Introducción

El problema de la contaminación de las zonas costeras donde se sitúan las industrias, y su influencia negativa en la resistencia a la corrosión de las aleaciones usadas en sistemas de enfriamiento por agua de mar es de gran actualidad. Para ello se cuenta con aleaciones de alta resistencia y de métodos de producción contra la corrosión.

Las aleaciones de cupronÍquel son usadas ampliamente en medios marinos, en equipos sometidos a intercambio térmico, por su alta resistencia a la corrosión. Durante la evaluación de la resistencia a la corrosión de estas aleaciones deben considerarse la influencia de la velocidad de flujo del medio agresivo y de la transferencia de calor.

En el uso del agua de mar como medio de enfriamiento, el proceso de corrosión se efectúa con depolarización por oxígeno, siendo esto limitado por el proceso de difusión. La corrosión en los equipos de intercambio térmico está controlada por la velocidad de los procesos de difusión /1/.

El aumento de la velocidad de flujo del agua de mar es uno de los factores determinantes en la aceleración de los procesos corrosivos, al aumentar la difusión del oxígeno hacia la superficie del metal /2/.

Durante el movimiento del agua de mar en un tubo también se aceleran los procesos corrosivos con el aumento de la velocidad de flujo, pudiendo ocurrir destrucción local, particularmente, la corrosión localizada de metales pasivos. También en estas condiciones se aceleran los procesos de transferencia de calor entre el agua de mar y la superficie del metal /3, 4/.

En el presente trabajo se estudió la influencia de los procesos de transferencia de calor entre el

Presentado 4 abril de 1985
© Universidad de Oriente

metal y el medio agresivo, así como la influencia de la velocidad de flujo sobre el comportamiento catódico en el proceso de corrosión del cuproníquel 70/30 en el agua de mar, en condiciones de flujo laminar.

Parte Experimental

El material empleado fue el cuproníquel 70/30 (Cu = 67,51 %, Ni = 31,11 %, Fe = 0,78 %, Mn = 0,60 %), en discos de 1,12 cm de diámetro y 0,2 cm de espesor. Como medio corrosivo se usó el agua de mar sintética preparada según /5/.

Se utilizó la instalación de un electrodo de discos rotatorios adaptado para condiciones de transferencia de calor /6/. Como agente refrigerante se utilizó agua destilada, manteniéndose la temperatura del metal (T_m) y del agua de mar (T_1) mediante el uso de dos termostatos.

El rango de temperaturas empleadas variando la dirección del flujo de calor fue de 30 °C a 90 °C. La velocidad de rotación del disco se varió de 200 a 500 r.p.m. Para el estudio de la influencia de la temperatura del agua, la temperatura del metal y la velocidad de flujo en el proceso corrosivo, se empleó un diseño factorial completo 2^3 /7/, /8/.

Teniendo en cuenta los procesos electroquímicos obtenidos se tomaron como variables dependientes:

- El potencial de reposo (E_o), obtenido de las curvas anodicas y catódicas.
- La corriente límite de difusión (i_{ld}), determinada por las curvas catódicas.

Las curvas de polarización se obtuvieron por el método potenciodinámico, empleando un potenciostato alemán PS 2,3 con una velocidad de barrido de 1 V/h.

En todas las mediciones se utilizó el electrodo de Ag/ag Cl saturado, como referencia. Después de fijadas las muestras metálicas en el soporte de teflón, se lijaron con el papel de esmeril 600; el enjuague se realizó con agua destilada y el secado con acetona. Garantizando la adecuada preparación de la superficie de la muestra, en cada ensayo se polarizó hasta -1,4 V y a partir de este valor se comenzó el barrido hacia valores más positivos del potencial.

Resultados y Discusión

Por los datos del diseño factorial completo fueron obtenidas las siguientes ecuaciones de regresión en las variables codificadas, empleándose el criterio de Fisher, donde el valor calculado Fm es menor que el valor de la tabla. Los modelos obtenidos se ajustan con un grado de significación α =0,05.

Para el potencial de reposo se obtuvo que:

$$Eo = -238,125 - 103,125\ x_1 + 56,875\ x_2$$

En el comportamiento lineal del potencial de reposo (Eo) se obtuvo que para las condiciones de nuestro diseño, predomina la influencia de la temperatura del agua.

En el rango investigado la velocidad de flujo, así como las interacciones entre las temperaturas del metal y la temperatura del agua, y de éstos con la velocidad de flujo, no influyen en el corrimiento del potencial de corrosión.

En condiciones isotérmicas, con el incremento de las temperaturas del líquido y del metal, ocurre el corrimiento del potencial de corrosión hacia valores más negativos (ver figura 1).

En condiciones de transferencia de calor, a temperaturas del agua de mar constantes, el incremento del flujo de calor transferido del metal al medio ($T_m > T_l$), provoca el desplazamiento del potencial de reposo hacia valores más positivos, obteniéndose un coeficiente de temperatura del potencial de reposo del electrodo de 1,9 mV/°C. Cuando el flujo de calor es transferido del medio al metal ($T_l < T_m$), el potencial de corrosion se desplaza hacia valores más negativos, obteniéndose un coeficiente de temperatura del potencial de reposo del electrodo de 3,4 mV/°C.

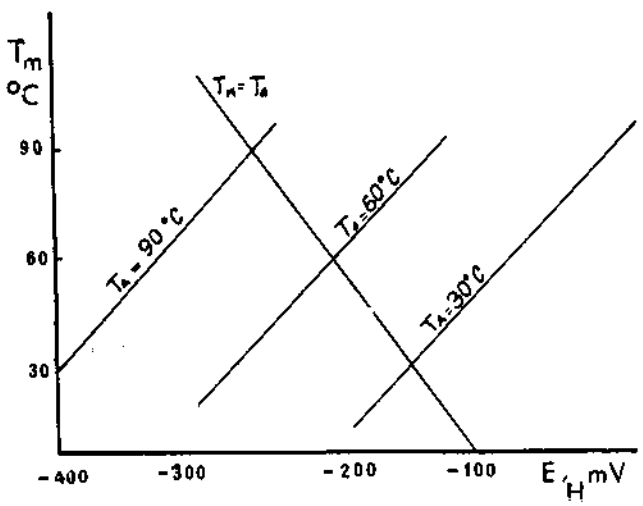


Fig.1 Influencia de la temperatura sobre las variaciones del potencial de corrosión

Haciendo un análisis del comportamiento termodinámico del Cu-Ni 70/30 a partir del diagrama potencial - pH, obtenido para esta aleación en el agua de mar /9/, podemos decir que con el corrimiento de Eo hacia valores más negativos, el proceso de disolución y reposición del cobre se hace mayor, ocurriendo el enriquecimiento de Cu en la superficie e incrementándose la velocidad de corrosión del Cu-Ni 70/30.

De los resultados obtenidos se observa que con el incremento de la temperatura del agua de mar y del flujo de calor del medio hacia la superficie metálica ($T_l > T_m$), se aceleran los procesos de corrosión sobre la superficie de aleación de Cu-Ni 70/30, afectando sus propiedades de alta resistencia a la corrosión.

En el comportamiento de las curvas catódicas se obtuvo para la corriente límite de difusión, la siguiente ecuación:

$$iLD = 54 - 54\,x_1 + 8{,}5\,x_2 + 13{,}5\,x_3 + 8{,}5\,x_1 x_2 - 13{,}5\,x_1 x_3$$

En el rango de valores estudiados los factores que afectan la magnitud de la corriente límite de difusión son: la temperatura del agua de mar, la temperatura del metal, la velocidad del flujo y las interacciones de la temperatura del medio y del metal con la velocidad de flujo del medio agresivo, siendo la temperatura del agua de mar el factor de mayor influencia.

Con el aumento de la temperatura de la solución, disminuye la concentración de oxígeno disuelto en la misma y su difusión a la superficie del metal, disminuyendo así el control por difusión de los procesos corrosivos (ver figura 2). A temperatura del líquido T_l = 90 °C, el proceso de difusión se hace prácticamente imposible por la ausencia casi total de oxígeno. El movimiento del medio agresivo es un factor complejo, y su influencia sobre la corrosión del metal está en función de las características del medio, del régimen y de la velocidad de flujo. En condiciones isotérmicas se observa que con el aumento de la velocidad de rotación del disco, la corriente límite de reducción catódica del oxígeno crece. La agitación de la solución intensifica el acceso del oxígeno disuelto a la superficie metálica por la disminución del espesor de la capa límite de difusión; esta diferencia es mayor a bajas temperaturas (ver figuras 2 y 3).

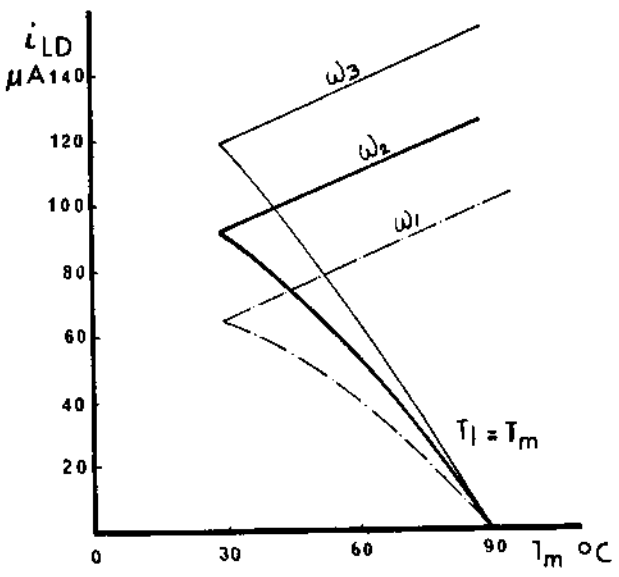


Fig.2 Comportamiento de la corrosión límite de difusión en función de la temperatura en condiciones isotérmicas y de transferencia de calor para diferentes velocidades de rotación

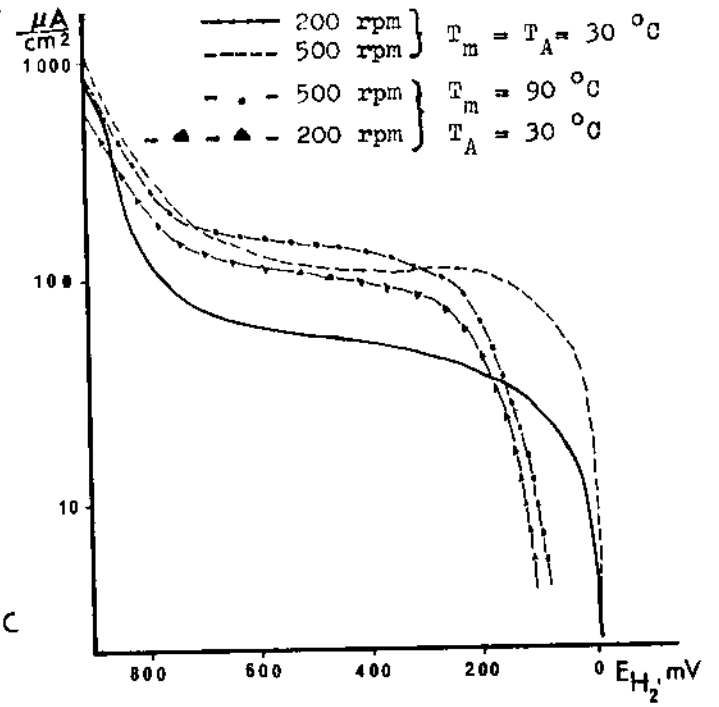


Fig.3 Influencia de la velocidad de flujo y la transferencia de calor sobre las curvas de polarización catódica del cuproníquel 70/30 en el agua de mar

La dirección e intensidad del flujo de calor depende, en gran medida, de la capa de difusión del líquido adyacente al metal. En condiciones dinámicas y de transferencia de calor, se obtienen los mayores valores de velocidad de difusión del oxígeno a la superficie del metal (ver figura 3); esto es posible cuando el flujo de calor se transfiere del metal a la solución ($T_m > T_l$), ya que al mantenerse el agua de mar a bajas temperaturas, existen cantidades apreciables de oxígeno disuelto en la misma y el proceso de difusión puede ser mayor.

Los resultados obtenidos nos muestran que la velocidad de flujo es un factor que contribuye a intensificar el proceso de transferencia de calor, y que el efecto combinado de éstos influye sobre el proceso de difusión.

Conclusiones

1. Los resultados obtenidos nos muestran que la velocidad de flujo del agua de mar es un factor que contribuye a intensificar el proceso de transferencia de calor, pero que en el rango estudiado no influye apreciablemente sobre los procesos corrosivos.

2. La temperatura del agua de mar es un factor que ejerce gran influencia sobre el potencial de corrosión, ya que con el incremento de la T del medio ocurre el desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores negativos que se agudizan en condiciones de transferencia de calor.

3. El incremento de la transferencia de calor del metal al líquido, favorece el proceso de difusión del oxígeno a la superficie metálica. Este proceso se reduce cuando la transferencia de calor se efectúa del líquido al metal y con el incremento de la temperatura del líquido, que provoca la reducción de la solubilidad del oxígeno en el medio.

Bibliografía

1. IANDUSHKIN, K.N., S.U. KORKOSH: "Korrozia miedno-nikielievij Truboprovodov Morskoi Vodi". Zashita Metalov, 6, No. 4, pp. 429-433, 1970.

2. MISKA KIERT, H.: "Copper Nickel Cut Corrosion Enhances Electrical Efficiency". Mater. Eng., 80 No. 7, 1974.

3. BODEN, P.J.: "Corrosion of Cu and Cu-Base Alloys Under Conditions of Boiling Heat Transfer". Corrosion Science, No. 6, Vol. 11, 1971.

4. TOSCER, G.: Considerations qui orientent le choix des cupronickels a 10 et 30 % de nickel dans les condenseurs et echangeurs marins metaux, Vol. 51, No. 606, 1976.

5. American Society for Testing Meterials. Book of A.S.T.M. Standers. Philadelphia, p. 31, Water. 902 cont. 1976.

6. OCHOA, T. et al.: "Corrosión del latón L-62 en agua de mar en condiciones de transferencia de calor". Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección. Vol. 11, No. 5, pp. 13-15. Sep-Oct., 1980.

7. COCHRAN, W.G., G.M. COX: Diseños experimentales. Editorial Trillas, México, 1971.

8. BACON, D.W.: Statistical Design and Model Building. Departament of Chemical Engineering. Queen's University, p. 132, 1971.

9. EFIRD, K.D.: Potencial pH Diegram for 90-10 and 70-30 Cu-Ni in Sea Water Corrosion. 31 (3), p. 77, 1975.

CORRELACIONES ENTRE PARÁMETROS INDICADORES DE LA RELACIÓN HIDROFÍLICA - LIPOFÍLICA DE TENSIOACTIVOS

Marino N. Rodríguez, Mariela Ares
Centro de Investigaciones Químicas

Introducción

La relación entre la fracción hidrofílica y la lipofílica es la propiedad más importante de un agente tensioactivo (ATA), ya que condiciona la hidrofilidad del mismo y, en gran medida, sus usos específicos. La escala más generalizada para medir la hidrofilidad de los tensioactivos es el valor B.H.L. (balance hidrofílico-lipofílico) introducido por Griffin /1/. En la literatura se reportan varios métodos para la evaluación del B.H.L., los que han sido discutidos por Rodríguez /2/.

Aunque originalmente introducido como una magnitud empírica, se considera que el B.H.L. tiene un significado químico-físico relacionado con la polaridad de la molécula, así Gorman y Hall /3/ encontraron una relación lineal entre el logaritmo de la constante dieléctrica y el B.H.L. Una función similar fue encontrada con los valores de los momentos dipolo /4/. Huebner /5/ sugirió la linealidad entre el logaritmo del llamado "índice de polaridad cromatográfico" (IP) y el B.H.L. Este Ip se calcula mediante la expresión:

$$IP = 100 \log (C-4,7) \neq 60$$

donde C es el número de carbono aparente para el metanol. La existencia de esta linealidad ha sido corroborada por varios investigadores /6, 7/.

Recientemente, Rodríguez /8/ planteó que un parámetro químico-físico mucho más adecuado para medir la polaridad de una molécula de tensioactivo es su polarización molar (P_∞) y mostró la relación existente entre el logaritmo de P_∞ y el B.H.L. En el presente trabajo se analiza la aplicabilidad de esta relación para tres series de tensioactivos no-iónicos, así como la posibilidad de correlacionar entre sí las medidas de polaridad de tensioactivos realizadas por vías dielectrométrica y cromatográfica (IP).

Presentado 15 de febrero de 1985
© Universidad de Oriente

Materiales y Métodos

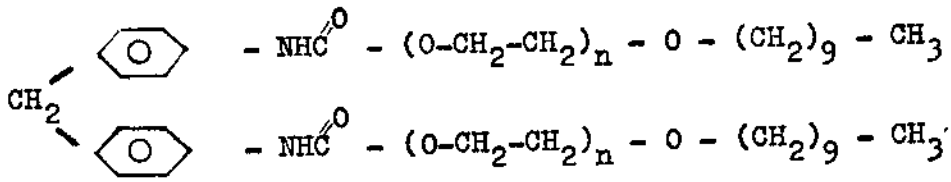
Serie I

Decanoles polioxietilados suministrados por la firma BASF, cuya estructura es:

$$CH_3 - (CH_2)_9 - O - (C_2H_4O)_n - H$$

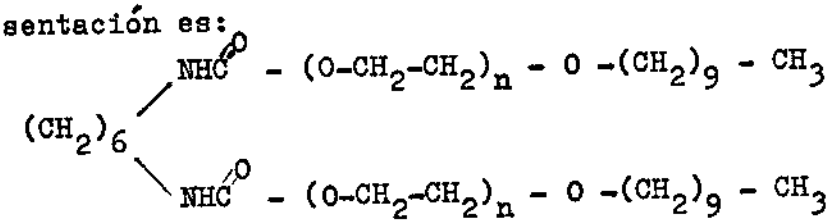
Serie II

Difenilmetano dicarbamatos de decanol polioxietilados sintetizados según se reportó anteriormente /9, 10/ y de fórmula:



Serie III

Hexametilen dicarbamatos de decanol polioxietilados, sintetizados según /9, 11/, cuya representación es:



Para todos los casos el grado de etoxilación n, tiene los valores de 3, 5, 6, 7, 11 y 30.

Las polarizaciones molares fueron calculadas a partir de mediciones de constantes dieléctricas y densidades, aplicando la técnica de Hedestrand /12/. Los detalles de la evaluación, así como el análisis de los datos para las tres series aparecen en /13/.

Los valores de IP y número de carbono aparente fueron determinados cromatográficamente en un equipo Chrom-5 con detector de ionización a la llama. Los B.H.L. utilizados para la serie I son los reportados por el fabricante /14/. Las series II y III se calcularon por vía cromatográfica según se describe en /7/. Un resumen de estos resultados aparece en la tabla 1.

Resultados y Discusión

En la figura 1 aparecen trazadas en un diagrama semilogarítmico las rectas obtenidas al plotear los valores de las polarizaciones molares en función de los B.H.L. para las tres series. También aparecen las expresiones matemáticas de las funciones, así como los correspondientes coeficientes de correlación, los que en todos los

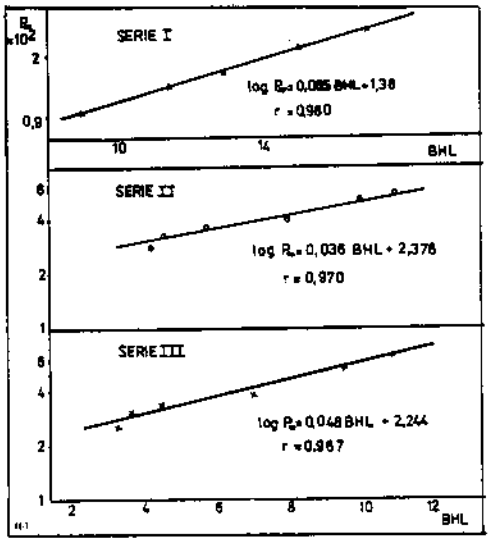


Fig.1 Linealidad entre los logaritmos de las polarizaciones molares y los balances hidrofílicos lipofílicos para las tres series estudiadas

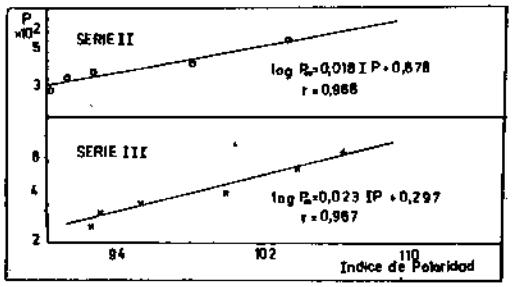


Fig.2 Linealidad entre los logaritmos de las polarizaciones molares y los índices de polaridad para las series II y III

TABLA 1

NUMERO DE CARBONO APARENTE, INDICES DE POLARIDAD Y VALORES B.H.L. COMO UNA FUNCION DEL GRADO DE ETOXILACION

n	C	IP	LOG. IP	B.H.L.
			SERIE II	
3	6,72	90,53	1,9568	3,2
5	6,75	91,17	1,9598	3,6
6	6,82	92,63	1,9667	4,4
7	7,10	98,02	1,9913	7,0
11	7,40	103,14	2,0134	9,5
30	7,48	105,94	2,0251	10,8
			SERIE III	
3	6,81	92,43	1,9658	4,2
5	6,83	92,84	1,9677	4,5
6	6,95	95,22	1,9787	5,7
7	7,20	99,96	1,9998	8,0
11	7,45	103,93	2,0167	9,9
30	7,60	106,24	2,0263	10,9

casos resultan muy cercanos a la unidad, corroborándose la existencia de una relación lineal entre el logaritmo de la polarización molar y los valores B.H.L. de los tensioactivos, la que presenta interceptos y pendientes que varían en dependencia de la estructura de la serie homóloga de los tensioactivos no-iónicos analizada.

Dadas las linealidades planteadas entre logaritmos IP vs. B.H.L. y entre logaritmos P vs. B.H.L., cabría esperar la existencia de una relación lineal entre los logaritmos de las polarizaciones molares y los logaritmos de los índices de polaridad; sin embargo, el análisis de los datos de que se dispone mostró que la función de mejor ajuste entre ambos parámetros no resultó ser logaritmo P vs. logaritmo IP, sino logaritmo P_{∞} vs. IP. Este hecho se muestra en la figura 2 para las series II y III, cumpliéndose igualmente para la serie I (r = 0,98).

Bibliografía

1. GRIFFIN, W.C.: J. Soc. Cosmetic Chemists. 1, pp. 311-324, 1949.
2. RODRIGUEZ, M.N.: Informaciones Técnicas. MINBAS. No. 5, pp. 3-9, 1977.
3. GORMAN, W.G., G.D. HALL: J. Pharm. Sci. 52, 422-426, 1963.
4. SZATIMAYER, GY: Kolor. Ert. 13, 160-166, 1971.
5. HUEBNER, V.R.: Anal. Chem. 34, 488-491, 1962.
6. KRIVICH, V.S., E.M. GLUZMAN, R.M. PANICH: Kolloidniy Zh. 34, 157-159, 1974.
7. RODRIGUEZ, M.N.: II Semana Científica Inst. Quím. y Biol. ACC Nov. 1980. Ph. D. Thesis, Hungarian Academy of Science Budapest, p. 34, 1981.
9. RODRIGUEZ, M.N., M. VAZQUEZ: Boletín Química, CIQ, MINBAS, No. 10, 1981.
10. GECZY, I., M.N. RODRIGUEZ: Acta Polymerica 32, 701-703, 1981.
11. _____: Kolor. Ert. 23, 127-133, 1981.
12. HEDESTRAND, G.Z.: Phys. Chemie 2B, 428-432, 1929.
13. RODRIGUEZ, M.N., D. PH: Thesis, Hungarian Academy of Science Budapest, p. 32 y siguientes, 1981.
14. Technical Brochure, Basf, Lutensol ON, 1976.

SOBRE LA DETERMINACIÓN POLAROGRÁFICA DE GERMANIO EN HCl COMO ELECTRÓLITO SOPORTE

J. Alpízar, A. I. Kamenev, P. K. Agasyan

Facultad de Química. Universidad de La Habana
Universidad Estatal "Lomonosov" de Moscú

Introducción

En los últimos años se ha incrementado el interés hacia la búsqueda, obtención y purificación de sustancias y elementos de importancia para la industria electrónica cubana.

Los compuestos semiconductores del tipo A_{IV} B_{VI}, son cada vez más usados en la solución de problemas prácticos de la industria electrónica mundial. A este tipo de compuestos pertenecen los telúridos de germanio, plomo y estaño. Estos elementos son electroactivos y pueden ser, en principio, determinados utilizando diferentes métodos electroquímicos, ya que los citados depolarizadores presentan características electroquímicas similares; la determinación de uno de ellos, en presencia de los otros utilizando métodos electroquímicos, se dificulta.

La determinación de los componentes fundamentales de las aleaciones semiconductoras, constituye uno de los problemas importantes de la química analítica. Para la solución del mismo se utilizan diferentes métodos químicos e instrumentales /1/. Los métodos físicos y físico-químicos de análisis utilizados para la determinación de microimpurezas en los materiales semiconductores, no ocupan generalmente un lugar más ventajoso por su exactitud que los métodos químicos que usan pesos de muestra relativamente mayores. Sin embargo, el amplio uso de los métodos instrumentales de análisis y, entre ellos, de los diferentes métodos polarográficos, está relacionado esencialmente con la necesidad de analizar pesos de muestras pequeñas o en algunos casos con el pequeño contenido del elemento en cuestión en las aleaciones semiconductoras.

El análisis de la bibliografía demuestra que el germanio (IV) se determina polarográficamente en medios alcalinos o ligeramente ácidos /2, 3/. Sin embargo, la irreversibilidad del proceso de descarga-ionización sobre el elec-

Presentado 15 de febrero de 1985
© Universidad de Oriente

trodo goteador de mercurio y del germanio (IV) en estos electrólitos soporte, dificulta el uso de métodos polarográficos modernos, tales como la polarografía de corriente alterna oscilográfica, etc. En la bibliografía no existen datos sobre el carácter del proceso electródico de descarga-ionización del germanio (IV) en ácidos concentrados.

En nuestro trabajo se presenta un estudio detallado sobre el comportamiento del germanio (IV) en medio HCl, utilizando la polarografía oscilográfica de simple barrido y la polarografía de corriente alterna, con vistas a establecer posteriormente métodos de determinación de este elemento en aleaciones semiconductoras.

Parte Experimental y Discusión de Resultados

Los polarogramas se obtuvieron en un polarógrafo de corriente alterna PPT-1, de fabricación soviética (la amplitud del voltaje sinusoidal alterno usada fue de 4 mVPP), y un oscilo-polarógrafo PO-5122 (modelo 03). El electrodo indicador fue el goteador de mercurio con un período de goteo del orden 5-6 s (en dependencia de las condiciones del experimento), y un flujo de mercurio de 1.10^{-3} g/s aproximadamente. Como electrodo de referencia se utilizó el calomel saturado. La celda en la que se obtuvieron los polarogramas está construida de vidrio pyrex, tiene forma de H con un tabique de vidrio poroso y permite trabajar con volúmenes de unos 5 ml aproximadamente. En caso necesario, el oxígeno disuelto en las soluciones objeto del análisis fue eliminado mediante burbujeo de helio de alta pureza, no menos de 10 minutos, saturado previamente con el electrólito soporte en cuestión. Los electrólitos soportes fueron preparados a partir de los ácidos concentrados (de alta pureza) mediante dilución con agua desionizada. La solución patrón de germanio se preparó mediante disolución de un peso dado de GeO_2 en agua desionizada.

Se investigó el comportamiento polarográfico del Ge (IV) en HCl ya que los datos bibliográficos indican la no aparición de señales polarográficas del mismo en soluciones relativamente diluidas de este ácido /4, 5/ y la aparición de éstas a concentraciones relativamente altas del mismo /6/.

Nuestras investigaciones demuestran que se obtienen oscilopolarogramas del germanio (IV) sólo a concentraciones de HCl $\geqslant$ 8 M. Se estudió la dependencia de la altura (Hp) y el potencial (Ep) de los picos oscilográficos, en función de la concentración de HCl en solución, el potencial inicial (E) y la velocidad de barrido (v).

En la figura 1 se ilustra la influencia del potencial inicial sobre los picos catódicos integrales del Ge (IV) en HCl 10 M. En ella puede observarse la deforma-

ción del pico a potenciales iniciales menos negativos. No se observan influencias del potencial inicial sobre el potencial pico, ya que el potencial de los picos catódicos integrales de los oscilopolarogramas del germanio (IV) en HCl (ver tabla 1), varía en el intervalo desde -0,69 (HCl 9 M, v = 0,125 V/s) hasta -0,75 V (HCl 12 M, v = 1,0 V/s), un potencial inicial de -0,45 a - 0,50 V permite obtener picos bien definidos del germanio (IV). Al trabajar con estos potenciales iniciales no se observa una gran deformación de los oscilopolarogramas como fue señalado e ilustrado en la figura 1.

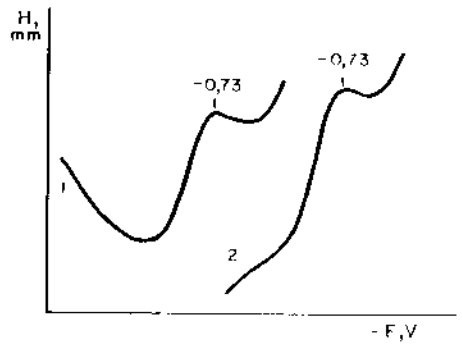


Fig.1 Oscilopolarogramas catódicos integrales del de (IV) 5.10^{-5} ion-g/l en HCl 10 M. 1. E_i = 0,25 V (ECS). 2. E_i = -0,40 V (ECS). (sensibilidad =10, tiempo de retardo = 2s, velocidad de barrido= = 0,5 V/s).

Los potenciales de los picos integrales catódicos y anódicos de los oscilopolarogramas del germanio (IV) en HCl, se presentan en la tabla 1.

Como se observa en la tabla 1, los potenciales de los picos se desplazan hacia valores más negativos a medida que aumenta la concentración de HCl en la solución, lo que indica la formación de especies complejas cloruradas del depolarizador. La concentración de HCl no influye esencialmente sobre la diferencia de los potenciales anódicos y catódicos del germanio (IV). Los valores de la diferencia entre los potenciales de los picos ΔE_p^{ak} para pequeñas velocidades de barrido del potencial, se acercan al valor teórico 59/n mV para un proceso reversible a 25 °C en el que participan dos electrones.

Los resultados de la influencia de la velocidad de barrido del potencial y de la concentración de HCl sobre el valor de la altura (corregida para el tiempo en que se alcanza el pico) de los picos integrales anódicos y catódicos del germanio (IV), se muestran en la tabla 2.

Las alturas máximas se obtienen para una concentración de HCl de 10 M.

En la figura 2 se muestran los oscilopolarogramas integrales catódicos y anódicos del germanio (IV) para concentraciones del electrólito soporte de 8 a 12 M. En esta figura puede observarse que las señales para una concentración de HCl de 8 M son difíciles de medir. La relación de las alturas de los picos anódicos respecto a los catódicos (tabla y figura 2) se aleja de la unidad, lo que señala la presencia de un proceso electródico no totalmente reversible.

Los valores calculados para el criterio de Semerano "b" /7/ son cercanos a 0,5 lo que indica el carácter de difusión del proceso electródico en estas condiciones.

Debido a la deformación de los oscilopolarogramas integrales que se muestran en las figuras 1 y 2, fueron obtenidos los polarogramas correspondientes a la 1ra. derivada de la corriente respecto al potencial para el germanio (IV) en este medio.

En la figura 3 se presentan algunos de los oscilopolarogramas derivados obtenidos para el germanio (IV) en HCl.

En la tabla 3 puede observarse que al igual que en el caso de los oscilopolarogramas integrales, las alturas máximas de los polarogramas derivados se obtienen en HCl 10 M. En esta misma tabla se muestra la influencia de la velocidad de barrido del potencial sobre la altura de los picos derivados del germanio (IV).

Con los datos de la tabla 3 fueron calculados los valores del criterio de Semerano, los cuales

TABLA 1

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE HCl (C_{HCl}) Y DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO DEL POTENCIAL (v) SOBRE LOS POTENCIALES DE LOS PICOS CATODICOS INTEGRALES DEL Ge (IV) 5.10^{-5} ION-g/l (SENSIBILIDAD = 10, TIEMPO DE RETARDO = 2 s E_i = -0,45 V, n=3)

-Ep,V (ECS)	v, V/S	C_{HCl}, moles/l				
		8	9	10	11	12
	0,125	-	0,69	0,71	0,71	0,72
K	0,25	-	0,70	0,72	0,71	0,72
E_p	0,5	-	0,71	0,73	0,72	0,73
	1,0	-	0,72	0,78	0,75	0,75
	0,125	0,62	0,64	0,66	0,68	0,68
a	0,25	0,61	0,64	0,66	0,68	0,68
E_p	0,5	0,61	0,64	0,65	0,67	0,67
	1,0	0,60	0,63	0,63	0,67	0,67
	0,125	-	0,05	0,05	0,03	0,04
	0,25	-	0,06	0,06	0,03	0,04
ΔE_p^{aK}	0,5	-	0,07	0,08	0,05	0,06
	1,0	-	0,09	0,15	0,08	0,08

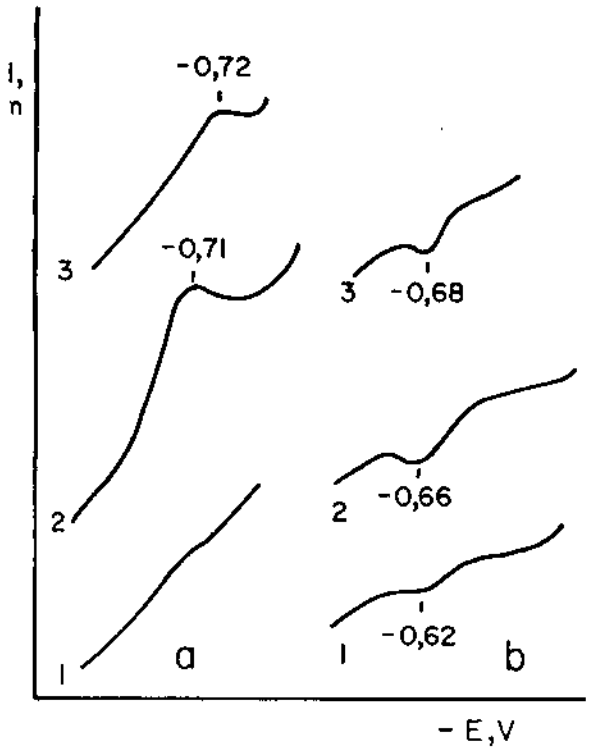


Fig.2 Oscilopolarogramas integrales catódicos (a) y anódicos (b) de Ge(IV) 5.10^{-5} ion-g/l en HCl 8(1), 10(2) y 12(3) M (a. E_i = -0,40 V, b. E_i = -0,90 V, sensibilidad =10, tiempo de retardo = 2 s, velocidad de barrido = 0,125 V/s)

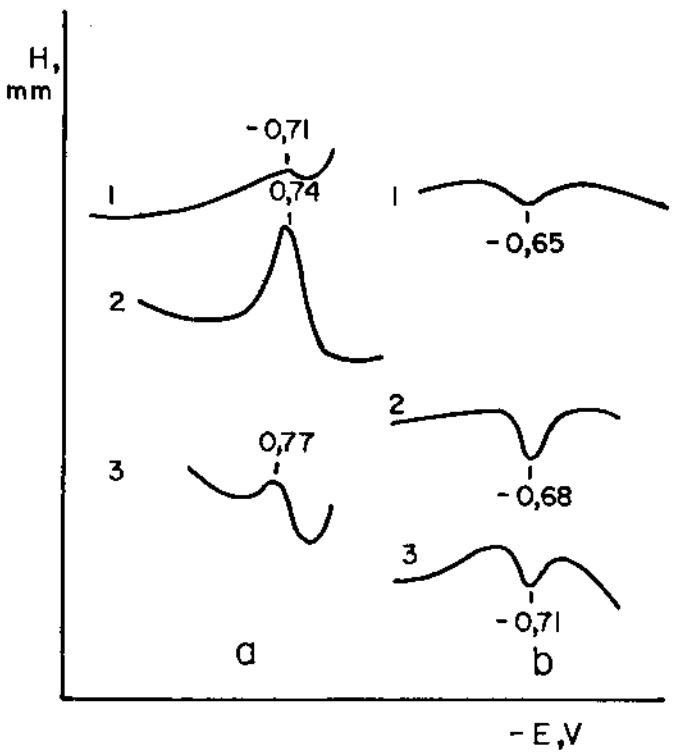


Fig.3 Oscilopolarogramas derivados catódicos (a) y anódicos (b) de Ge(IV) 5.10^{-5} ion-g/l en HCl 8(1), 10(2) y 12(3) M (a. E_i = -0,45 V, b. E_i = -0,95 V, sensibilidad = 2, tiempo de retardo = 2s, velocidad de barrido = 0,25 V/s).

se acercan aceptablemente al valor teórico esperado en este caso de 1,5 para procesos controlados por difusión.

Los potenciales de los picos de los oscilopolarogramas derivados catódicos y anódicos del Ge (IV) en HCl y la diferencia entre los mismos para varias concentraciones del ácido y velocidades de barrido del potencial, se presentan en la tabla 4.

Al igual que en el caso de las señales integradas, los potenciales de los picos derivados se desplazan hacia potenciales más negativos con el aumento de la concentración del ácido.

Con el objetivo de realizar un estudio más detallado del proceso electródico de descarga de ionización del germanio (IV) en HCl y de la posibilidad de su determinación polarográfica, se investigó el comportamiento del germanio (IV) utilizando la polarografía de corriente alterna.

Al igual que en el caso de la oscilopolarografía, el germanio (IV) presenta señales de corriente alterna a concentraciones de HCl en solución mayores o iguales a 8 M. En la figura 4 se muestran algunos de los polarogramas de corriente alterna del germanio (IV) en HCl.

Con el incremento de la concentración del ácido de 8 a 10 M ocurre un aumento brusco de la altura del pico del germanio (IV), observándose la altura máxima en el intervalo de 10 a 12 M HCl.

En la tabla 5 se presentan los valores obtenidos de la altura, el potencial y el semiancho de los picos de corriente alterna del germanio (IV) para diferentes concentraciones de HCl.

El potencial de las señales se desplaza, como en el caso de la oscilopolarografía, hacia valores más negativos a medida que aumenta la concentración de HCl.

El valor del semiancho del pico (σ) no varía sensiblemente con la variación de la concentración del electrólito soporte. Esto permite suponer que en el intervalo de concentración de HCl estudiado, la influencia de la misma sobre el grado de reversibilidad del proceso electródico de descarga-ionización del germanio (IV) en el electrodo goteador de mercurio no es considerable. Además, de acuerdo con los valores del semiancho obtenidos experimentalmente (alrededor de 45 mV) puede suponerse que en el proceso electródico es probable que parti-

TABLA 2

INFLUENCIA DE C_{HCl} Y DE v SOBRE LA ALTURA DE LOS PICOS INTEGRALES DEL Ge (IV) 5.10^{-5} ION-g/l EN HCL (LAS CONDICIONES DE OBTENCION SON IDENTICAS A LAS DE LA TABLA 1

Altura del pico mm	v, V/s	C_{HCl} 8	9	10	11	12
H_p^K	0,125	*	5,1	9,0	6,4	2,7
	0,25	*	7,5	11,4	10,0	5,0
	0,5	*	9,5	19,7	13,2	7,0
	1,0	*	14,5	21,9	16,4	10,5
H_p^a	0,125**	1,3	2,2	2,5	2,3	1,7
	0,25**	1,8	3,2	3,5	3,5	3,1
	0,5	3,4**	4,5	5,6	5,3	5,0
	1,0	5,5	6,3	7,3	6,9	7,3

* no medible

** obtenidos a mayores sensibilidades y llevados a la misma mediante cálculo

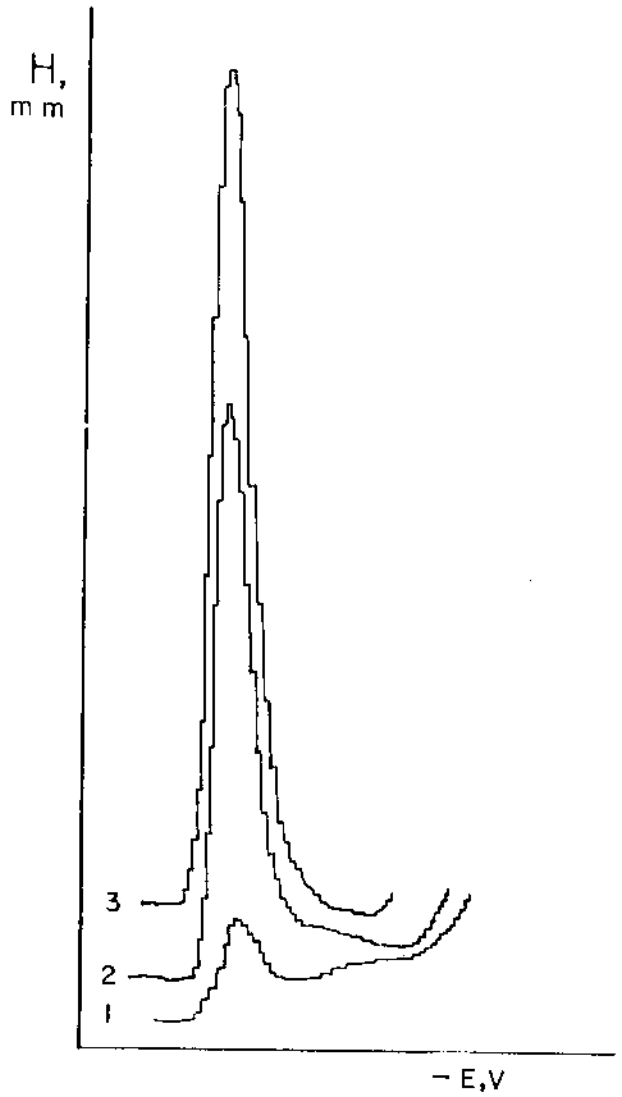


Fig.4 Polarogramas de corriente alterna de Ge(IV) 5.10^{-5} ion-g/l en HCl 8(1), 9(2) y 10 (3) M (sensibilidad = 1 000, tiempo de retardo = 4 s, velocidad de barrido = 1mV/s, polarización catódica, forma sinusoidal del voltaje alterno de polarización con amplitud 4 mV PP)

cipen 2 electrones y que sea reversible. La suposición de un proceso irreversible en el que participan cuatro electrones es extremadamente poco probable /5/. Con el objetivo de aclarar este problema se calcularon las componentes activa (I_a) y reactiva (I_r) de la impedancia faradaica, la resistencia de activación de la reacción y la constante de velocidad (Ks) del proceso electródico de descarga-ionización /7, 15/ del germanio (IV) en HCl 10 y 12 M.

En la tabla 6 se presentan los resultados de los cálculos.

De acuerdo con los valores obtenidos de los parámetros cinéticos, puede afirmarse que el proceso electródico no es totalmente reversible ($Ks=n.10^{-2}$ cm/s).

Para obtener información adicional sobre el carácter del proceso electródico de descarga-ionización del germanio (IV) se realizó el análisis logarítmico de los polarogramas del germanio (IV). La dependencia de

$$\log\left[\left(\frac{I_p}{I}\right)^{1/2} \pm \left(\frac{I_p - I}{I}\right)^{1/2}\right] \quad \text{en}$$

función del potencial no es lineal para los potenciales menos negativos que el potencial del pico en cuestión. Esta forma de la función citada y el valor obtenido para la constante de velocidad del proceso electródico, son característicos para el caso de procesos electródicos cuasirreversibles /16/. El coeficiente angular de los segmentos rectos de los gráficos del análisis logarítmico de los polarogramas es aproximadamente 60 mV, lo que está de acuerdo con el valor teórico esperado para un proceso en el que participan dos electrones.

Los resultados de los experimentos demuestran que en el intervalo de concentración de HCl, en el cual el germanio (IV) es polarográfica-

mente activo, la altura de sus señales polarográficas (tanto oscilográficas como de corriente alterna) disminuye a medida que aumenta el tiempo de burbujeo de helio a través de la solución, manteniéndose constante el resto de los parámetros medidos. Este fenómeno está relacionado con la volatibilidad del tetraclorurc de germanio, lo que impide en estas condiciones excluir la influencia del oxígeno disuelto mediante el burbujeo de un gas inerte a través de la solución.

Es necesario señalar que en las condiciones de realización de los experimentos la señal del germanio (IV) no se detecta después de un tiempo de burbujeo de 10 minutos. Es indiscutible que este fenómeno puede ser utilizado con éxito en la separación de este elemento.

Los valores de K_s calculados se encuentran alrededor del límite entre los procesos cuasirreversibles y los reversibles. Esto hace necesario el uso de otros métodos electroquímicos de investigación de las reacciones electródicas rápidas para la obtención de una información cuantitativa más completa sobre el carácter del proceso electródico del Ge (IV) en este electrólito soporte.

TABLA 3

INFLUENCIA DE C_{HCl} Y DE v SOBRE LA ALTURA DE LOS PICOS DERIVADOS DEL Ge (IV) 5.10^{-5} ION - g/l EN HCl (SENSIBILIDAD = 2, TIEMPO RETARDO = 2 s, E; = - 0,45 V PARA LOS CATODICOS Y - 0,95 PARA LOS ANODICOS, n = 2)

m	H^*_m	v, V/s	C_{HCl}, M 8	9	10	11	12
		0,125	1,2**	4,3	10,3	7,3	2,0**
	-	0,25	3,5	14,7	24,2	13,6	5,7
	H^k_{pd}	0,5	6,7	33,4	45,3	39,3	13,8
		1,0	10,7	61,0	62,1	60,3	27,2
		0,125	2,0**	3,3	5,0	4,1	2,1**
		0,25	5,0	7,6	10,5	9,0	5,7
	H^a_{pd}	0,5	11,7	16,1	20,0	15,6	12,4
		1,0	19,7	25,7	32,8	23,1	21,7

* En la tabla se presentan los valores de las alturas corregidas teniendo en cuenta el tiempo necesario para alcanzar el potencial del pico

** Obtenidas a mayores sensibilidades y llevadas a esa sensibilidad mediante cálculo

Conclusiones

1. Se investiga el comportamiento polarográfico del germanio (IV) en HCl utilizando la polarografía oscilográfica y de corriente alterna, estableciéndose que dicho ion es polarográficamente activo a concentraciones de HCl $\geqslant$ 8 M.
2. Se presentan datos de interés sobre el carácter del proceso electródico del germanio (IV) en HCl, estableciéndose que el mismo presenta un comportamiento cuasirreversible.
3. Se determinan las condiciones óptimas para la obtención de los polarogramas oscilográficos y de corriente alterna del germanio (IV) en HCl.

Bibliografía

1. LYALIKOV, Yu. S., et al.: Analiticheskaya khimya poluprovodnikov. Kishinev, Izd. Shtiintsa, 1975.
2. NAZARENKO, V.A., N.V. LEBEDEVA, I.L. RAVITSKAYA: Zav. Lab., 24, 9, 1958.

TABLA 4

INFLUENCIA DE C_{HCl} Y v SOBRE EL POTENCIAL DE LOS PICOS DERIVADOS DE Ge (IV) 5.10^{-5} ION-g/l (LAS CONDICIONES DE OBTENCION SON IDENTICAS A LAS DE LA TABLA 3)

$-\bar{E}p$, V	v, V/s	C_{HCl}, M				
		8	9	10	11	12
$-E^{K}_{pd}$	0,125	0,71	0,73	0,74	0,75	0,77
	0,25	0,72	0,74	0,76	0,76	0,77
	0,5	0,73	0,75	0,77	0,78	0,78
	1,0	0,75	0,76	0,77	0,78	0,78
$-E^{a}_{pd}$	0,125	0,65	0,67	0,68	0,70	0,71
	0,25	0,64	0,66	0,67	0,70	0,70
	0,5	0,64	0,65	0,67	0,68	0,69
	1,0	0,63	0,65	0,65	0,68	0,69
ΔE^{ak}_{pd}	0,125	0,06	0,06	0,06	0,05	0,06
	0,25	0,08	0,08	0,09	0,06	0,07
	0,5	0,09	0,10	0,10	0,10	0,09
	1,0	0,15	0,12	0,12	0,10	0,09

3. TSERKOVNITSKAYA,I.A., E.V. EPIMAKHOV:"Trudy Kom. po anal. khim." AN SSSR, 16, 145, 1968.
4. ALIMARIN, I.P., B.N. IVANOV-EMIN: Zh. priklad. khim., 17, 204, 1944.
5. DHAR, S.K.: Analit. chim. acta, 15, 91, 1956.
6. ALFARO, H.J., G.N. DONOSO, O.V. PLATEAU: Analit. Chim. acta, 45, 360, 1969.
7. SEMERANO, Jr., E. VIANELLO: XIII Mendeleevkii sezd. Doklady inostrannikh uchenikh. Moskva, Iz-vo AN SSSR, 1959.
8. DAMASKIN, B.B.: Principi sovremennikh metodov izuchenya elektrokhimicheskikh reaktsii. Iz-vo MGU, Moskva, 1965.
9. RANDLES, J.E.B.: Disc. Faraday Soc., 1, 11, 1947.
10. ERSHLER, B.V.: Disc. Faraday Soc., 1, 269, 1947.
11. GERISHER, H.: Zh. Elektrochem. 55, 98, 1951.
12. GRAHAME, D.C.: J. Electrochem. Soc., 99, 370, 1952.
13. MATSUDA, H.: Zh. Elektrochem. 62, 977, 1958.
14. BREYER, B., H.H. BAUER: Alternating Current Polarography and Tensammetry. Interscience Publ., New York, 1963.
15. RANDLES, J.E.B.: Progress in Polarography. Interscience Publ., New York - London, vol. 1, chap. VI, 1962.
16. BOND, A.M.: Analyt. Chem., 44, 315, 1972.

TABLA 5

PARAMETROS DE LOS POLAROGRAMAS DE CORRIENTE ALTERNA DE Ge (IV) 5.10^{-5} ION-g/l EN HCl (n=3, EL RESTO DE LAS CONDICIONES DE OBTENCION DE LOS POLAROGRAMAS ES IDENTICO A LO MOSTRADO EN LA FIGURA 4)

	Concentración de HCl				
Parámetro	8	9	10	11	12
Hp, mm	23,7	120,6	191,1	191,9	185,1
-Ep,V	0,579	0,598	0,608	0,617	0,632
σ ,mV	46	43	43	44	43

TABLA 6

PARAMETROS CINETICOS DE LA REACCION ELECTRODICA DEL Ge (IV) EN HCl
(VER CONDICIONES DE OBTENCION EN LA FIGURA 4 Y LA TABLA 5)

C_{HCl}, M	$\bar{H}a$ mm	$\bar{H}R$, mm	$\bar{I}a$	IR	$\bar{I}a/\bar{I}_R$	$\bar{R}s$	$\bar{X}s$	Ra	$Ks.10^2$ cm/s
10	191,1	140	0,335	0,253	1,32	11,9	15,8	1,86	6,45
12	185,1	128	0,324	0,231	1,40	12,4	17,3	1,35	5,15

DETERMINACIÓN DE IMPUREZAS DE Pb y Cu EN AZÚCAR REFINO POR VOLTAMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANODICA

J. Alpízar, A. I. Kámenev

Facultad de Química. Universidad de La Habana
Facultad de Química. Universidad Estatal "Lomonosov" de Moscú

Introducción

La determinación de trazas en productos de origen natural presenta interés para el esclarecimiento del mecanismo de la influencia biológica de los microelementos sobre el mundo vegetal y animal. El plomo y el cobre son elementos que presentan actividad biológica. Para realizar los análisis a estos niveles de concentración es necesario una concentración previa de las microimpurezas, así como la utilización de un método de determinación final de alta sensibilidad. El método de voltametría de redisolución anódica (VRA) reúne estas cualidades. En la práctica este método puede realizarse con diferentes electrodos (generalmente estacionarios): mercurio en forma de gota colgante o película /1, 2/, grafito en forma de disco, pasta, combinados /3,5/ y otros /6/.

Uno de los electrodos más usados en este método para la determinación de microimpurezas es el de gota colgante de mercurio. Este fue el electrodo usado en el presente trabajo cuyo objetivo es la proposición de un método para la determinación de plomo y cobre en azúcar refino.

Investigaciones previas /7, 8/ nos permitieron seleccionar como electrólito soporte una solución acuosa de HCl 0,2 M y un potencial de electrólisis previa (E_e) de 1,0 V (ECS). Previamente se investigó la influencia del tiempo de electrólisis (t_e) (10, 20, 30 y 40 minutos) sobre la altura de los picos anódicos del plomo en 0,2 M HCl + 0,60 M $C_{12}H_{22}O_{11}$. Se obtienen polarogramas de redisolución anódica que presentan picos cuyas alturas son perfectamente determinables para t_e = 30 ó 40 minutos. Sin embargo, se observa un incremento de la altura con el tiempo al realizar determinaciones suce-

Presentado 15 de febrero de 1985

© Universidad de Oriente

sivas con la misma solución fenómeno que puede estar relacionado con la hidrólisis de la sacarosa y consiguiente alteración del medio. A partir de estos resultados seleccionamos t_e = 15 minutos.

Los experimentos se realizaron de la forma siguiente: a) disolviendo directamente el azúcar refino en 25 ml del electrólito soporte y b) la muestra se calcinó cuidadosamente en un crisol de porcelana, se llevó a 400 °C en una mufla hasta peso constante (total eliminación del carbono) y el residuo se disolvió en 25 ml del electrólito soporte.

El oxígeno se eliminó mediante corriente de nitrógeno purificado a través de la solución (5 ml) en la celda polarográfica (construida de cuarzo) no menos de 10 minutos y durante la electrólisis previa. El electrólito soporte se preparó a partir de HCl destilado y no contenía cantidades detectables (por el método utilizado) de plomo ni de cobre. Como electrodo de referencia se utilizó el electrodo de calomel saturado. Los polarogramas fueron obtenidos en un polarógrafo con registro automático PA-2 de fabricación soviética.

Las soluciones estándar fueron plomo $1,0.10^{-7}$ M + cobre $1,0.10^{-6}$ M y plomo $1,6.10^{-7}$ M + cobre $6,0.10^{-7}$ M, ambas en HCl 0,2 M. Las determinaciones se realizaron por el método de adición de estándar. Las alturas de los picos fueron medidas de tres formas diferentes como se muestra en la figura 1.

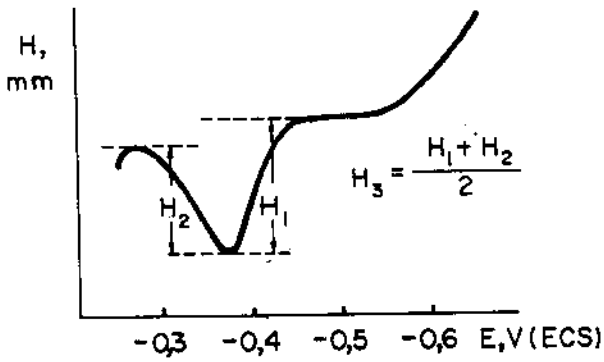


Fig. 1 Pico de redisolución anódica de la amalgama de plomo en 0,2 M.
Ilustración de las formas de medición de la altura del pico.

Inicialmente se estudió la influencia de la preparación de la muestra sobre la reproducibilidad de la determinación de las impurezas de plomo. En la tabla 1 se muestran los resultados del análisis de las muestras de azúcar tomando un peso de muestra de 5 g y preparándola mediante disolución directa de la muestra en el electrólito soporte, y previa calcinación y posterior disolución del residuo en el electrólito soporte. Como base para el análisis de la reproducibilidad se usó el coeficiente de variación (desviación estándar relativa) Sr.

A partir de los resultados que se muestran en la tabla 1 es posible seleccionar como más adecuada la disolución directa del azúcar en el ácido clorhídrico 0,2 M.

En este caso se observa un error casual mucho menor que durante la determinación después de incinerar la muestra. Por este motivo en el trabajo posterior se usó esta forma de preparar la muestra.

TABLA 1

RESULTADOS DE LA DETERMINACION DE PLOMO (PESO DE MUESTRA = 5 g, n = 4)

Forma de preparación de las muestras para el análisis	Contenido medio de plomo en % . 10^7 (coeficiente de variación en %) Calculado de acuerdo a la forma de medición de la altura		
	H_1	H_2	H_3
Disolución directa	3,2 (6,6)	5,5 (9,0)	4,2 (4,1)
Incineración	6,1 (18,9)	7,1 (20,9)	5,5 (15,5)

TABLA 2

RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DE PLOMO DISOLVIENDO DIRECTAMENTE LA MUESTRA EN EL ELECTRÓLITO SOPORTE (n = 4)

Peso de muestra, g	Contenido medio de plomo en % . 10^7 (coeficiente de variación en %) Calculado de acuerdo a la forma de medición de la altura		
	H_1	H_2	H_3
0,5	5,9 (22,9)	3,3 (28,5)	4,6 (13,9)
5,0	3,2 (6,6)	5,5 (9,0)	4,2 (4,1)

Se estudió la influencia del tamaño de la muestra sobre los resultados de la determinación de plomo, con este objetivo se tomaron muestras de 0,5 y 5 g para el análisis. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.

Como es posible observar en la tabla 2, en el caso de las muestras pequeñas se obtiene un error casual considerablemente mayor. Por este motivo se recomienda utilizar en este caso pesos de muestra relativamente grandes para las determinaciones analíticas. De esta misma tabla se deduce que el tamaño de la muestra no influye considerablemente sobre el contenido medio obtenido, lo cual indica la distribución homogénea de las impurezas de plomo en la muestra y además la posibilidad de utilizar para el análisis pesos de muestras relativamente grandes.

Experimentalmente se estableció que en las condiciones seleccionadas la concentración de azúcar no influye sobre el potencial de semipico ($E_{p/2}$), así como que el $E_{p/2}$ no depende de la concentración de plomo en la solución. El valor del $E_{p/2}$ del plomo fue de aproximadamente -0,41 V (ECS).

La determinación de cobre sólo se realizó en el caso de la disolución directa de la muestra en el electrólito soporte. Las mediciones se realizaron utilizando sólo la rama cinética (la rama más negativa) del pico del cobre debido a la gran deformación de la rama de difusión (la rama más positiva) por la gran corriente de oxidación anódica del mercurio en las cercanías de 0 V.

En la figura 2 se muestran los picos de redisolución anódica de la amalgama de cobre obtenidos para diferentes tiempos (te) y potenciales (E_e) de electrólisis previa.

Como puede observarse en la figura 2 los picos del cobre están mejor desarrollados para un tiempo de electrólisis previa de 30 mn y un potencial de electrólisis previo de -1,2 V (ECS) (cur-

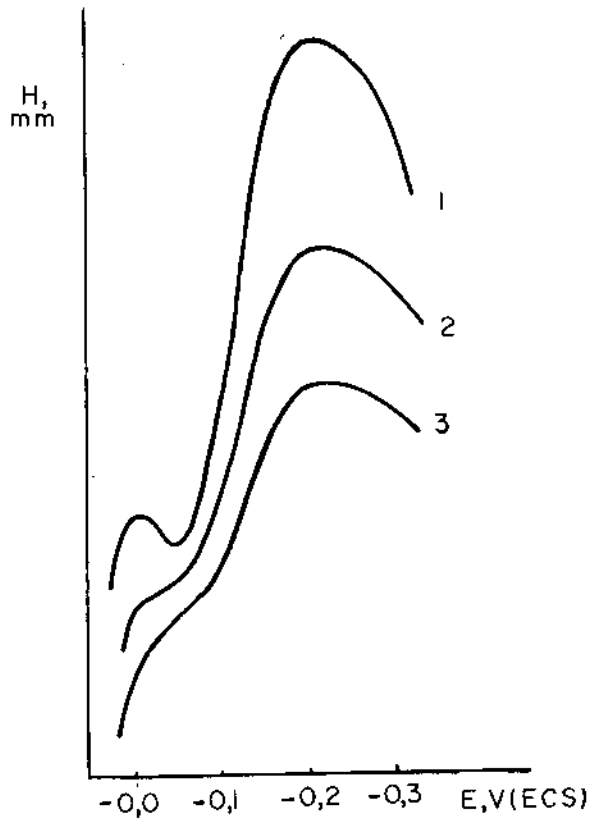


Fig. 2 Picos de redisolución anódica de las amalgamas de cobre en HCl 0,2 M. 1,5 g de azúcar, Ee = -1,2 V (ECS), te = 30 mn 2,5 g de azúcar, Ee = -1,0 V (ECS) te = 15 mn 3. 2,5 g de azúcar, Ee = - 1,0 V (ECS) te = 15 mn.

va 1) que en el caso de 15 mn y -1,0 V (ECS) (figura 2) respectivamente. En esta misma figura puede obtenerse la influencia del tamaño de la muestra sobre el pico del cobre (curvas 2 y 3).

En la tabla 3 se presentan los datos obtenidos para el análisis de cobre en azúcar, utilizando diferentes condiciones de determinación.

De la tabla 3 puede concluirse que la concentración de azúcar en la celda prácticamente no influye sobre el contenido medio determinado de la concentración de cobre. Sin embargo, de acuerdo con los coeficientes de variación obtenidos, puede afirmarse que las condiciones más adecuadas para la determinación se obtienen con un potencial de electrólisis de -1,0 V (ECS) y un peso de muestra de 5 g.

En las condiciones de nuestros experimentos no se observó influencia ni de la concentración de azúcar ni del cobre sobre $E_{p/2}$ del cobre que fue aproximadamente igual a -0,12 V (ECS).

Conclusiones

1. Se estudia el comportamiento de pequeñas concentraciones de plomo y cobre en el electrodo estacionario de gota colgante de mercurio por el método de voltametría de redisolución anódica.
2. Sobre la base de los resultados obtenidos se seleccionan

TABLA 3

RESULTADOS DE LA DETERMINACION DE COBRE DISOLVIENDO DIRECTAMENTE LA MUESTRA EN LA ELECTRÓLISIS SOPORTE

Peso de muestra en g	Contenido medio de cobre en % . 10^6 (Sr, %) Calculado de acuerdo a la forma de medición H_1	n	te, mn	Ee, V(ECS)
5,0	2,8 (20,7)	3	30	-1,2
5,0	3,0 (5,4)	4	15	-1,0
2,5	2,7 (31,5)	2	15	-1,0

condiciones adecuadas para la preparación de las muestras y para la determinación final de plomo y cobre en azúcar refino.

3. El contenido medio de plomo y cobre en las muestras es n . 10^{-7} y n . 10^{-6} % respectivamente. Estos resultados fueron obtenidos con pesos de muestras de 5 g. El coeficiente de variación no supera el 10 %.

Bibliografía

1. KEMULA, W.: Advances in Polarography. Vol.1, p. 105. Ed. I.S. Longmans. Pergamon Press, 1960.
2. NEEB, R.: Inverse Polarographie und Voltametrie. Akademie Verlag Berlin, 1969.
3. BRAININA, KH. Z.: Inversionaya voltamperometrya tverdilh f a z. M. Khimya, 1972.
4. STULIKOVA, M., K. STULIK: Chem. Listy. 68,800; 1974.
5. FLORENCE, T.M.: J. Electroanal. Chem., 26,293, 1970.
6. NEIMAN, E. YA., I.N. NIKULINA: Zh. analit. khim, 29,1177; 1974.
7. KAMENEV, A.I., E.N. VINOGRADOVA: Zh. analit. khim., 20,1064; 1965.
8. ALIMARIN, I.P., E.N. VINOGRADOVA, A.I. KAMENEV: Chemi a Analityczna, 17,459; 1972.

DETERMINACIÓN DE CROMO EN MUESTRAS DE SALMUERA DE LA EMPRESA ELECTROQUÍMICA "ELPIDIO SOSA"

Mayra Nieves Expósito, Pedro Naranjo Díaz, Ramona Galindo Guerra.

Universidad Central de Las Villas

Introducción

Uno de los índices que se tienen en cuenta para el desarrollo es el grado de industrialización. Aun cuando las tecnologías sean modernas, es decisiva la influencia que sobre los procesos industriales tiene la calidad de la materia prima que se utiliza, lo que se refleja en su pureza. La heterogeneidad, la contaminación de las materias primas encarecen los procesos productivos, resultando los costos de producción elevados, pudiendo el proceso industrial llegar a ser ineficiente, no rentable, lo que atenta contra la economía nacional.

Es por esta razón que surge el presente trabajo y con el mismo pretendemos dar respuesta a una de las inquietudes que se plantean en el proceso industrial de la empresa electroquímica "Elpidio Sosa" de Sagua la Grande y es la presencia o no de cromo en ese proceso industrial.

Para el desarrollo del trabajo nos trazamos el siguiente plan:

1. Separación del cromo por extracción de las salmueras.
2. Determinación cualitativa del cromo por análisis cualitativo espectral de emisión.
3. Determinación cuantitativa del cromo por el método colorimétrico de la s-difenilcarbazida.

Parte Experimental

Reactivos empleados

1. Solución patrón de dicromato de potasio

   Tomamos 0,2828 g de $K_2Cr_2O_7$ luego de haber sido desecado a 150 °C. Se disuelve en agua bidestilada y lo llevamos a un matraz aforado de un litro, enrasando con salmuera pura al 15 %.

2. H_2SO_4 1M

   El fixanal se disuelve en un litro de agua bidestilada quedando

Presentado 15 de enero de 1985

© Universidad de Oriente

listo para ser utilizado.

3. Salmuera al 15 %
   Se toman 150 g de NaCl ppa y se disuelven en un litro de agua bidestilada.

4. s-difenilcarbazida
   Disolver 0,25 g de este producto en 50 ml de acetona, añadir 50 ml de agua bidestilada. Hacer cada día una solución fresca.

5. 8-hidroxiquinolina
   Se pesan 1,25 g de este reactivo y se disuelve en ácido acético 2 N en un matraz aforado de 50 ml.

Equipos utilizados

1. pH metro chino modelo 25
2. Espectrofotómetro Co - 4A
3. Espectrógrafo de red plana PGS-2 Carl-Zeiss, utilizando como régimen de descarga o fuente de excitación la chispa eléctrica (14,850 V). La red es de 651 líneas/mm.

Método de extracción utilizado

Primeramente tomamos 0,1 ml de 8-hidroxiquinolina al 2,5 % en ácido acético y agregamos al sistema dos porciones de 3 ml de cloroformo ppa, esperamos unos minutos y comprobamos que el pH=4, luego decantamos la fase orgánica. Este proceso fue realizado tres veces.

Las otras extracciones realizadas fueron con la salmuera ácida, básica y al 15 %, para éstas se siguió el mismo procedimiento.

Se comprobó la efectividad de este método extractivo utilizando un testigo analítico para lograr la eliminación de los metales interferentes. Esto se comprobó mediante determinaciones colorimétricas realizadas al cloroformo extraído por el método de la s-difenilcarbazida, dando en todos los casos valores de absorbancia igual a cero, lo que demuestra la no presencia de cromo en la fase orgánica.

Análisis cualitativo espectral de emisión

En este análisis empleamos un espectrógrafo de red plana PGS-2 Carl-Zeiss, utilizando como régimen de descarga o fuente de excitación la chispa eléctrica (14, 850 V), aunque lo ideal para estos casos sería utilizar el arco eléctrico, pero lo impidió el no tener un extractor de gases, además la afectación de otros equipos ópticos del local. La red es de 651 líneas/mm.

Para realizar este análisis utilizamos el método de comparación de las líneas de cada una de las muestras de salmuera con las CrO_3 ppa, o sea, se fotografiaron los espectros de cada una de ellas y en un espectroproyector SP-3 de la misma firma se observaron las líneas persistentes que indican la presencia de cromo en las salmueras y sales originales.

Y aunque evidentemente el análisis realizado sólo es desde el punto de vista cualitativo, sí nos da una idea de que en la sal-

TABLA 1

RESULTADOS DEL ANALISIS ESPECTRAL

persistentes	Sal	Salmuera ácida	Salmuera básica
2835,63	Si(D)	Si(D, confiable)	Si (M,débil)
2843,00	Si(D)	Si(D, confiable)	Si (M,débil)

muera ácida existe un mayor contenido de cromo que en la básica y en la sal original.

Determinación cuantitativa del cromo por el método colorimétrico de la s-difenilcarbazida

La solución ácida de s-difenilcarbazida (1,5-difenilcarbazida) da un producto fuertemente coloreado de rojo violeta en presencia de cromo (VI). Esta reacción es el principio del mejor método para la determinación de las más pequeñas cantidades de cromo. El método es casi específico para el cromo en el sentido de que solamente un elemento da color violeta en condiciones similares, el molibdeno (VI), aunque reacciona menos sensiblemente. El hierro (III) y el vanadio (V) son elementos perturbadores, por crear productos amarillos o amarillos pardos con el reactivo. La interferencia del hierro puede ser eliminada con adecuados filtros verdes; además de la utilización de un sistema extractivo efectivo, nos posibilita la eliminación de los elementos interferentes.

Una acidez adecuada para la reacción del cromo-difenilcarbazida es de 0,05-0,2N. A una baja acidez el color no se desarrolla inmediatamente, pero en solución de ácido mineral a 0,2N la máxima intensidad de color es obtenida a los cinco minutos. El H_2SO_4 es preferible para la acidificación, ya que en el caso del HCl (ac) la presencia de hierro que contiene éste interfiere en el proceso.

El primer paso a seguir fue el de obtener la curva de calibración, lo que explicaremos mediante el siguiente cuadro:

TABLA 2

PREPARACION DE LA CURVA DE CALIBRACION

Volúmenes de reactivos (ml)	P A T R O N E S 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$K_2Cr_2O_7$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Salmuera al 15 %	36	35	34	33	32	31	30	29	28	27
H_2SO_4 1N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
s-difenilcarbazida	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Para la curva de calibración se tomaron 11 volúmenes , 10 para los patrones y uno para la disolución "blanco".

Luego de tener todas las soluciones preparadas se realizaron las mediciones en el espectrofotómetro, utilizando uno de 10 cm y se mide a una longitud de onda de 550 nm.

Se realizaron un total de 10 curvas de calibraciones, de 10 puntos cada una y cada punto fue medido 5 veces.

Los valores obtenidos para la curva de calibración ajustada por el método de los mínimos cuadrados se reflejan en la tabla siguiente:

TABLA 3

RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA CURVA DE CALIBRACION

Patrones	Conc. Cromo (mg/ml)	Absorbancias
1	0,02	0,06
2	0,04	0,11
3	0,06	0,17
4	0,08	0,23
5	0,10	0,29
6	0,12	0,35
7	0,14	0,41
8	0,16	0,46
9	0,18	0,52
10	0,20	0,58

Con estos valores se graficó la curva de calibración ajustada que aparece en la figura 1.

Seguidamente se procedió a la determinación de cromo, luego de haber realizado todas las operaciones extractivas y de purificación a las muestras de salmuera ácida,

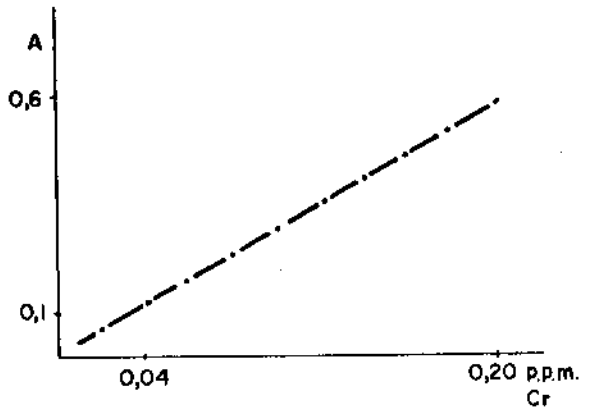


Fig. 1 Curva de calibración obtenida para el cromo con la difenilcarbazida.

básica y sal. Se tomaron 20 ml de cada una de ellas, se le añadió 10 ml de ácido sulfúrico y 2 ml de la solución de s-difenilcarbazida al 0,25 % recién preparada, se enrasó con agua bidestilada en matraces aforados de 50 ml.

Los resultados obtenidos al medir las muestras de salmuera ácida, básica y la solución de sal de la fábrica al 30 % se reportan en la tabla 4, que mostramos a continuación:

TABLA 4

RESULTADOS OBTENIDOS DE CROMO EN SALMUERAS Y SALES DE LA EMPRESA ELECTROQUIMICA "ELPIDIO SOSA" DE SAGUA LA GRANDE

Muestras	Concentración de cromo (mg/ml)
Salmuera ácida	10^{-2}
Salmuera básica	$1,9 \cdot 10^{-3}$
Salmuera 30 %	$3,9 \cdot 10^{-3}$

Resultados y Discusión

A fin de obtener la recta ajustada para la curva de calibración y la pendiente de la misma, los datos obtenidos en la determinación de cromo se procesaron según el método de los mínimos cuadrados utilizando un programa en idioma FORTRAN elaborado al efecto, corriéndose dicho programa en la computadora IRIS-10 del Centro de Cálculo de la Universidad Central de Las Villas.

La recta así obtenida se puede observar en la figura 1 (tabla 3), la cual no difiere significativamente de las obtenidas experimentalmente. El valor de la pendiente es de 2,90; por lo que la ecuación teórica de ajuste la podemos escribir según la Ley de Beer como

$$A = 2,90 \cdot C.$$

Si deseamos conocer la concentración de cromo en una muestra de salmuera, midiéndose la absorbancia en iguales condiciones que las descritas en el presente trabajo, se tendrá:

$$C = A/2,90 \qquad (1)$$

$$C = 0,34 \cdot A \qquad (2)$$

Además podemos asegurar que el sistema extractivo empleado (8-hidroxiquinolina-cloroformo) fue efectivo, lo que fue comprobado por un "testigo analítico" preparado para ese efecto.

Los resultados obtenidos al medir las muestras de salmuera ácida, básica y solución de sal de entrada al proceso electrolítico evidencian un mayor enriquecimiento de cromo en la salmuera ácida, lo que se corresponde con lo esperado, ya que en el punto donde se toma esta muestra hay un enriquecimiento de las soluciones que están en el proceso con sal de entrada, por lo que se supone se incrementen en este punto las concentraciones de los metales pesados presentes y específicamente por ser el caso que nos ocupa, el cromo. Estos resultados tienen correspondencia con los del análisis cualitativo de emisión aunque si bien sólo son resultados de índole cualitativa, muestran correspondencia con los obtenidos por colorimetría.

Conclusiones

1. Se utilizó el sistema extractivo 8-hidroxiquinolina-cloroformo y se comprobó su efectividad mediante el empleo de un "testigo analítico".
2. Se determinaron las concentraciones de cromo en salmueras ácidas, básicas y sal de entrada al proceso industrial, utilizando el método colorimétrico con la s-difenilcarbazida como reactivo.
3. Se utilizó la técnica de emisión, obteniéndose mediante el análisis espectral de comparación las λ persistentes para el cromo en las salmueras y la sal, y aunque aquí los resultados fueron de tipo cualitativo, existió correspondencia con los

resultados obtenidos por colorimetría.

4. Mediante medidas de absorbancia de disoluciones patrones y la utilización de la computación se puede obtener un factor que permite, mediante la medida de la absorbancia de una disolución problema, determinar la concentración de ésta, siempre que se realicen las medidas en iguales condiciones.

Bibliografía

1. SANDELL: Colorimetric Determinations of Traces of Metals. EUA. New York, Interscience Publishers, pp. 607-114, 1959.

2. KODANA, K.: Methods of Quantitative Inorganic Analysis. EUA. New York, Interscience Publishers, p. 335, 1963.

3. BURGER, K.: Organic Reagents in Metal Analysis. Hungary Budapest, Akademiai Kiado, p. 96, 1973.

4. BUSEV, A.I.: Analytical Chemistry of Rare Elements. URSS. Moscow, Mir Publishers, p. 169, 1981.

5. LYALIKOV, Y.: Physicochemical Analysis. URSS. Moscow, Mir Publishers, p. 511, 1968.

6. MORRISON, G.H. and H. FREISER: Solvent Extraction in Analytical Chemistry. EUA, New York, John Wiley, 1957.

7. EWING, G.: Instrumental Methods of Chemical Analysis. EUA, La Habana, Ed. Rev., p. 30, 1969.

8. COTTON, F.A., G. WILKINSON: Advanced Inorganic Chemistry. EUA. La Habana, Ed. Rev., p. 479, 1962.

9. BABKO, A.K. and L.A. PALU: Zhur, Anal. Khim, 5, 272, 1950.

10. MOULIN, A.: Bull. Soc. Chim., France 31, 295, 1904.

RESÚMENES

ABSTRACTS

LA VARIABLE DEL PROGRESO DE LA REACCION

E. Cuervo Blay

En este trabajo se discuten las características de la variable del progreso de la reacción química y se deducen en forma sencilla las ecuaciones necesarias para sus principales aplicaciones con el objeto de hacer notar la utilidad de dicha variable y contribuir a su empleo más amplio en los textos de química y en los trabajos científicos.

THE VARIABLE OF REACTION PROGRESS

E. Cuervo Blay

In this work are discussed the characteristics of the variable of the chemical reaction progress, and are deduced in an easy way the necessary equations for their principal applications with the objective of making note the utility of that variable, and to contribute to its greatest use in chemistry textbooks and scientific works.

CALCULO DE LOS CAMBIOS DE LA ENERGIA LIBRE EN EL CURSO DE UNA REACCION QUIMICA

E. Cuervo Blay

Una nueva ecuación básica se deriva de la termodinámica química para calcular los cambios de la energía libre en el curso de una reacción química reversible; llamamos a esta ecuación isoterma general de reacción. La isoterma de reacción clásica de Van't Hoff se deriva también por un proceso matemático similar para mostrar que ésta es un resultado particular incluido en la isoterma general de reacción.

Los resultados de la aplicación de la isoterma general para dos reacciones químicas: una en fase gaseosa y la otra en fase líquida se describen con los correspondientes gráficos incluidos, éstos muestran un mínimo de energía libre para el sistema en equilibrio.

La isoterma de Van't Hoff se aplica a las mismas reacciones y se discute la correcta interpretación de los resultados.

CALCULATION OF FREE ENERGY CHANGES IN THE COURSE OF A CHEMICAL REACTION

E. Cuervo Blay

A new basic equation of chemical thermodynamics is derived to calculate free energy changes in the course of a reversible chemical reaction; we are calling this equation general isotherm of reaction. The classic reaction isotherm of Van't Hoff is also derived by a similar mathemathical process to show that it is a particular result included in the general isotherm of reaction.

The results of application of the general isotherm for two chemical reactions, in gaseous phase one and the other in liquid phase, are described with the corresponding graphs included; these show a minimum of free energy for the system in equilibrium.

The Van't Hoff isotherm is applied to the same reactions and the correct interpretation of results is discussed.

Se demuestra que la isoterma de reacción de Van't Hoff no es válida para calcular los cambios de la energía libre parcial en el curso de una reacción química y, en consecuencia, no es aplicable a la determinación del cambio de la energía libre que ocurre cuando una reacción reversible se desarrolla espontáneamente al equilibrio.

It is shown that the reaction isotherm of Van't Hoff is not valid for calculating partial free energy changes in the course of a chemical reaction and, in consequence, it is inapplicable to the determination of the free energy change that occurs when a reversible reaction is developed spontaneously to equilibrium.

INFLUENCIA DEL FLUJO DE CALOR Y LA TEMPERATURA DEL METAL SOBRE LA CINETICA DE CORROSION DEL LATON EN AGUA DE MAR

Briseida Fernández G., Tania M. Ochoa Z., Matilde Calzado N., Bibiana Sandianes V.

INFLUENCE OF HEAT FLUX AND METAL TEMPERATURE ON THE KINETICS OF BRASS CORROSION IN SEA WATER

Briseida Fernández G., Tania M. Ochoa z., Matilde Calzado M., Bibiana Sandianes V.

Se estudió la influencia de la magnitud, la dirección del flujo de calor y la temperatura del metal sobre la cinética de las reacciones electroquímicas en el proceso de corrosión del latón en agua de mar.

The influence of the magnitude, the heat flow direction, and temperature of the metal over the kinetics of the electrochemical reactions in the corrosion process of brass in sea water was studied.

Se empleó el método del electrodo de disco rotatorio en condiciones de transferencia de calor.

Las temperaturas en los ensayos, variando la dirección del flujo de calor, fueron 28 y 60 °C. La velocidad de giro del disco se mantuvo constante a 500 r.p.m. La temperatura del metal varió en el rango de 40 a 80 °C. Las curvas de polarización se obtuvieron por el método potenciodinámico, y en todos se utilizó el agua de mar artificial.

The rotative disc electrode method was used in heat transfer conditions. Test temperatures varying the heat flow direction were 28 and 60 °C. The rate of the disc whirl was constant at 500 rev/min.

The temperature of the metal changed in the range of 40 to 80 °C. The polarization curves were obtained by the potentiodynamic method and the artificial sea water was used in all.

Se comprobó el control por difusión del proceso anódico durante la disolución del latón en agua de mar. La presencia del flujo de calor aumenta el movimiento por convección del agua acelerando la salida de los productos de la reacción anódica. Como consecuencia, se aligera el proceso anódico y se dificulta la formación del óxido cuproso, incrementándose la velocidad de corrosión en estas condiciones. Se obtuvo el mayor valor en las condiciones de intercambio térmico del metal al líquido, y en este caso, la velocidad de disolución anódica del latón está determinada por la temperatura de la pa-

The control by diffusion of the anodic process during the dissolution of the brass in sea water was verified. The occurrence of the heat flow increases the movement by convection of water accelerating the output of the anodic reaction products. Therefore, the anodic process is aided and the formation of cupreous oxide difficulted, increasing the corrosion rate in these conditions. The higher value in the conditions of heat exchange of the metal to liquid was obtained, and in this case the anodic dissolution rate of the brass is determined by the temperature of

red a través de la cual se trasmite el flujo de calor.

INFLUENCIA DEL FLUJO DE HIDROGENO EN LA REDUCCION DEL ALFA OXIDO DE HIERRO (III)

Juan García, Ivonne Espinosa

En este trabajo se investiga la cinética de reducción del alfa óxido de hierro (III) en atmósfera de hidrogeno a 500 °C y dos flujos de gas.

Se estudia experimentalmente la influencia del factor flujo del gas en la velocidad de reducción, manteniéndose constantes el tamaño de partícula, la masa inicial del óxido y la temperatura. Se nota que el factor flujo del gas influye en la velocidad de la reacción en nuestras condiciones de trabajo. Esto fue comprobado por el cálculo de la velocidad de reacción para los flujos de 2,1 y 6,0 L/mn.

La reacción presenta carácter autocatalítico y su régimen es puramente cinetico para los dos flujos de trabajo.

Con el análisis de fase realizado por difracción de rayos X proponemos el mecanismo que sigue la reducción de este alfa óxido de hierro (III).

Se calculan las constantes de velocidad y la velocidad de reacción.

COMPARACION DE DOS METODOS EXPERIMENTALES PARA EL ESTUDIO DE LA CINETICA DE OZONIZACION DE AZUCARES

Rafael Pérez R., Manuel Gómez M., Rubén Ramos L.

Fue desarrollado un método experimental para el estudio de la cinética de ozonización de azúcares en medio acuoso, basado en la medición espectrofotométrica de la concentración de ozono disuelto durante la reacción. La validez del mismo fue demostrada mediante su comparación con el

the wall through which the heat flow is transmitted.

INFLUENCE OF HYDROGEN FLUX IN THE REDUCTION OF ALPHA IRON OXIDE (III)

Juan García D., Ivonne Espinosa

In this work is investigated the kinetics of reduction of alpha iron oxide (III) in hydrogen atmosphere at 500 °C and two gas fluxes.

It is studied experimentally the influence of gas flux factor in the reduction velocity, keeping constant the particle size, the oxide initial mass and the temperature.
It is noted that the gas flux factor has influence on the reaction velocity in our conditions of work, and it was comprobated by the reaction velocity calculus for the fluxes of 2,1 and 6,0 L/min.

The reaction presents autocatalytic character and its regimen is purely kinetic for the two fluxes of work.

With the phase anelysis done by X-rays diffraction we propose the mechanism that follows the reduction of this alpha iron oxide (III).

Velocity and reaction velocity are calculated.

COMPARISON OF TWO EXPERIMENTAL METHODS FOR THE STUDY OF THE KINETICS OF SUGAR OZONIZATION

Rafael Pérez F., Manuel Gómez M., Rubén Ramos L.

An experimental method for the kinetic study of ozonization of sugars in aqueous medium was developed, based on the spectrophotometric determination of dissolved ozone at the reaction time. Its worth was demonstrated by comparison with the bubbling method, a well-established method for these purposes. The proposed method is

método de borboteo, extensamente utilizado en este tipo de trabajo. El metodo propuesto puede ser útil para el estudio cinetico de la ozonización de otros compuestos organicos.

also suitable for the kinetic study of other ozonation reactions.

ESPECTROS IR Y MOSSBAUER Y PROPIEDADES MAGNETICAS DEL TRIS (MORFOLINDITIOCARBAMATO) HIERRO (III)

Moisés Huertemendía, Roberto Cao, Eduardo Pérez, Sergio García

El Tris (MORFOLINDITIOCARBAMATO) hierro (III) se sintetizó bajo ocho condiciones diferentes. Los compuestos obtenidos fueron estudiados por espectroscopía IR y Mossbauer, y mediante mediciones de la susceptibilidad magnetica. Se encontraron relaciones lineales inversas entre la frecuencia de la vibración de valencia C-S en el infrarrojo, el despoblamiento quadrupolar y el corrimiento isometrico con el momento magnetico de los diferentes productos. Los resultados se analizan sobre la base de transiciones de spin.

MOSSBAUER AND IR SPECTRA AND MAGNETIC PROPERTIES OF TRIS-(MORPHOLINEDITHIOCARBAMATE) IRON (III)

Moisés Huertemendía, Roberto Cao, Eduardo Pérez, Sergio García

Tris (morpholinedithiocarbamate) iron (III) was synthesized under eight different conditions. The complexes were studied by Mossbauer and IR spectroscopy and magnetic susceptibility measurements. Inverse linear relationships were found between C-S valence bond vibration frequencies (IR), quadruple splittings and isomer shifts and effective magnetic moments of the different products. This is explained by spin state transitions.

ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DE COMPUESTOS FURANICOS POR METODOS QUIMICO-FISICOS. PARTE I: ESTUDIO ESPECTROSCOPICO Y CONFORMACIONAL DEL 1-FURIL-(2) ETILIDEN MALONONITRILO

Francisco Fernández Gómez, Carolina Aguiar Puñal

En el presente trabajo se realiza un estudio conformacional del 1-furil-(2)- etiliden malononitrilo, mediante el calculo teorico de las fuerzas de Van der Weals de los átomos no enlazados. Tambien se registro e interpretó el espectro infrarrojo de dicha sustancia. Como resultado del trabajo se dan criterios sobre la conformacion más favorecida en el equilibrio conformacional del 1-furil-(2)-etiliden malononitrilo.

STUDY OF THE STRUCTURE OF FURAN COMPOUNDS BY CHEMICAL-PHYSICAL METHODS. PART I: SPECTROSCOPIC AND CONFORMATION STUDY OF 1-FURYL-(2) ETHYLIDENE MALONONITRILE

Francisco Fernández G., Carolina Aguiar P.

The conformational equilibrium of 1-furyl-(2) ethylidene malononitrile by means of theoretical calculations of Van der Waals forces for not linked atoms has been studied. Also, the infrared spectrum was recorded and interpreted for this compound. As a result of the analysis, were given criteria about the most favored conformation in the equilibrium.

SISTEMA AUTOMATIZADO DE ORDENACION Y BUSQUEDA DE SUSTANCIAS CONOCIENDO SUS ESPECTROS INFRARROJOS

Jorge Díaz, Rolando Aguilera, Manuel Betancourt, Nidia Sánchez, Elia Ortiz, Caridad Ortiz

En el presente trabajo se brinda una explicación acerca de la instrumentación computacional de un método para la identificación de sustancias desconocidas usando la técnica de rayos infrarrojos.

AUTOMATIC SYSTEM OF DISPOSITION AND SEARCH OF SUBSTANCES KNOWING THEIR INFRARED SPECTRA

Jorge Díaz, Rolando Aguilera, Manuel Betancourt, Nidia Sánchez, Elia Ortiz, Caridad Ortiz

In this paper is given an explanation about the computational implementation of a method for the identification of unknown substances by means of the infrared spectra.

ESTUDIO DEL SISTEMA $CoCl_2$ - $NiCl_2$ - H_2O A 30 °C

Martha Sanfeliz, Irela Abella

Se estudia el sistema $CoCl_2$-$NiCl_2$-H_2O a 30 °C mediante el método isométrico de solubilidad con el objetivo de conocer las interacciones que ocurren en la solución.

Se utilizan los métodos complexométrico , potenciométrico y gravimétrico para determinar la composición de la fase líquida y del residuo húmedo.

Se construye la isoterma de solubilidad y se aplica el tratamiento utilizado en la clasificación elaborada de Roozeboom.

Se aplican los conceptos de coeficientes de efecto salino y distribución fásica, analizándose el efecto salino observado.

STUDY OF THE SYSTEM $CoCl_2$ - $NiCl_2$ H_2O AT 30 °C

Martha Sanfeliz P., Irela Abella

The system $CoCl_2$ - $NiCl_2$ - H_2O at 30 °C is studied by means of the isothermic solubility methods with the objective of knowing the interactions that take place in the solution.

The complexometric, potentiometric and gravimetric methods of analysis are utilized in order to determine the liquid phase and the wet residuum composition.

The isothermic solubility curve is constructed and the treatment used in the Roozeboom classification is applied.

The salt effect and the phasic distribution concepts are applied.

ESTUDIO DEL SISTEMA $Co(NO_3)_2$ - $Ni(NO_3)_2$ - H_2O A 30 °C

Martha Sanfeliz P., Martha Caballero G., Alina Morales V.

Se estudia el sistema $Co(NO_3)_2$ - H_2O a 30 °C mediante el método isotérmico de solubilidad, con el objetivo de investigar la solubilidad recíproca de ambas sales en disolución acuosa.

Se utilizan los métodos complexométrico y potenciométrico para la

STUDY OF THE SYSTEM $Co(NO_3)_2$ - $Ni(NO_3)_2$ - H_2O AT 30 °C

Martha Sanfeliz P., Martha Caballero G., Alina Morales V.

The system $Co(NO_3)_2$ - $Ni(NO_3)_2$ - H_2O at 30 °C is studied by means of the isothermic solubility method with the objective of knowing the interaction that takes place in the solution.

The complexometric and potentiometric methods of analysis are

determinación de la composición de la fase líquida y del residuo húmedo.

Se construye la isoterma de solubilidad, la cual demuestra que el sistema es de fase sólida continua por lo que para su interpretación se utiliza la clasificación de Roozeboom.

Se aplican los conceptos de coeficientes de efecto salino y distribución fásica, analizándose el efecto salino observado.

utilized in order to determine the liquid phase and the wet residuum composition.

The isothermic solubility curve is constructed and the treatment utilized according to Roozeboom classification is applied.

Salt effect and phasic distribution concepts are applied.

COMPORTAMIENTO CATODICO DEL CUPRONIQUEL 70/30 EN AGUA DE MAR EN CONDICIONES DE TRANSFERENCIA DE CALOR Y FLUJO LAMINAR

A. Cabezas, J. Porto, V.S. Pajomov, Y. Martínez, A. Aguilar

Las aleaciones de cuproníquel son usadas ampliamente en medios marinos, en equipos de intercambio termico, por su alta resistencia a la corrosión. Durante la evaluación de la resistencia a la corrosión de estas aleaciones, deben considerarse la influencia de la velocidad de flujo del medio agresivo y de la transferencia de calor.

En el presente trabajo se estudió la influencia de los procesos de transferencia de calor entre el metal y el medio agresivo en condiciones de flujo sobre el comportamiento catódico en el proceso de corrosión del cuproníquel 70/30 en agua de mar en condiciones de flujo laminar. Para ello se empleó el metodo de electrodo de disco rotatorio en condiciones de transferencia de calor y se obtuvieron curvas de polarización. A partir de los datos, y aplicando diseño factorial completo, se obtuvieron las ecuaciones de regresión en las variables codificadas para el potencial de reposo, para la corriente límite de difusión, para los potenciales máximos y corrientes maximas en el proceso anódico.

Con el incremento de la temperatura del agua de mar, ocurre el desplazamiento del potencial de reposo hacia valores más negativos, el

CATHODIC BEHAVIOUR OF THE 70/30 CUPRONICKEL IN SEA WATER LAMINAR FLOW AND HEAT TRANSFER CONDITIONS

A. Cabezas, J. Porto, V.S. Pajomov, Y. Martínez, A. Aguilar

The cupronickel alloys are largely used in marine medium, in heat exchange equipments, because of their high corrosion resistance. During the evaluation of the corrosion resistance of these alloys, the influence of the flow rate of the aggressive medium and of the heat transfer must be considered.

In the present work, the influence of the heat transfer processes between the metal and the aggressive medium in flow conditions over the cathodic behaviour in the corrosion of the 70/30 cupronickel in sea water and laminar flow conditions was studied. For this, the rotative disc electrode method was used in heat transfer conditions and the polarization curves were obtained. The regression equations in the variables coded for the resting potential, limiting current of diffusion, maximum potentials and currents in the anodic process were obtained starting from the data and applying the complete factorial design.

With the temperature increase of the sea water, the displacement of the resting potential towards more negative values takes place, which is more acute in heat transfer conditions. It was observed that the increase of the heat transfer from metal to liquid favours the

que se agudiza en condiciones de transferencia de calor. Se observó que el incremento de la transferencia de calor del metal al líquido favorece el proceso de difusión del oxígeno a la superficie metálica. Cuando la transferencia de calor se efectúa del líquido al metal, y con el incremento de la temperatura del líquido, disminuye el control por difusión de los procesos corrosivos.

diffusion process of the oxygen to the metal surface. When the heat transfer takes place from liquid to metal and with the increase of the liquid temperature, the control by diffusion of the corrosive processes decreases.

CORRELACIONES ENTRE PARAMETROS INDICADORES DE LA RELACION HIDROFILICA - LIPOFILICA DE TENSIOACTIVOS

Marino N. Rodríguez, Mariela Ares

A partir de los valores de balance hidrofílico-lipofílico (B.H.L.) -Griffin 1949-; índice de polaridad (I.P.) -Huebner 1962- determinados cromatográficamente y de las polarizaciones molares (P_∞) obtenidas a partir de medidas dielectrométricas, se ha extendido, para nuevas series de tensioactivos sintetizados por los autores, la validez de la relación lineal entre el logaritmo de P_∞ y los valores H.H.L. -Rodríguez 1981-; mostrándose además la existencia de relaciones, también lineales, entre el logaritmo de la polarización molar y el índice de polaridad para las tres series de tensioactivos homólogos analizados (decanoles polioxietilados, difenilmetanos dicarbamatos de decanoles polioxietilados y hexametilen dicarbamatos de decanoles polioxietilados). Para todos los casos los coeficientes de correlación resultaron muy cercanos a la unidad.

CORRELATIONS BETWEEN PARAMETERS INDICATING THE RELATION HYDROPHYLIC - LYPOPHYLIC OF SURFACE ACTIVE AGENTS

Marino N. Rodríguez, Mariela Ares

It was extended for new series of surfactants synthetized by the authors the linear relationship between the logarithm of the molar polarization (P_∞) values and the hydrophylic-lypophylic balance (H.L.B.) (Rodríguez 1981). It was also demonstrated the existence of linear relationship between the log. P_∞ and the polarity index values (I.P.) for the three series of surfactants analyzed (polyoxyethylated decanols, diphenyl dicarbamates of polyoxyethylated decanols, diphenyl dicarbamates of polyoxyethylated decanols). For each case the correlation factors were near the unity. It was employed the chromatographic method (Huebner 1962) to determine the H.L.B. and I.P. values. The molar polarization values were obtained by dielectrometric measures.

SOBRE LA DETERMINACION POLAROGRAFICA DE GERMANIO EN HCl COMO ELECTROLITO SOPORTE

J. Alpízar, A.I. Kaménev, P.K. Agasyan

Se investiga el comportamiento polarográfico del Ge (IV) en HCl como electrolito soporte, utilizando la polarografía oscilográfica de simple barrido y la polarografía de corriente alterna

ABOUT THE POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF GERMANIUM IN HCl AS SUPPORTING ELECTROLYTE

J. Alpízar, A.I. Kaménev, P.K. Agasyan

The polarographic behaviour of Ge(IV) in HCl as supporting electrolyte was investigated using simple scaning oscillopolarography and alternating (sinusoidal) cur-

(sinusoidal). Las señales polarográficas del Ge (III) en este ácido se observan sólo para concentraciones de HCl ≥ 8 M. Los datos obtenidos indican la existencia de un proceso electródico cuasirreversible en el que participan probablemente dos electrones. Las mayores alturas de los polarogramas se obtienen para concentraciones de HCl de 10 M aproximadamente. La volatilidad del Ge Cl_4 dificulta las determinaciones, pero hace posible su separación si es necesario.

rent polarography. The polarographic signals of Ge(IV) in this acid were observed only for HCl concentrations ≥ 8 M. The data obtained indicate the existence of a quasireversible process in which are probably involucrated two electrons. The greatest heights of the polarograms are obtained for approximately 10 M HCl. The volatility of $GeCl_4$ difficults the determinations but makes its separation possible if needed.

DETERMINACION DE IMPUREZAS DE Pb Y Cu EN AZUCAR REFINO POR VOLTAMETRIA DE REDISOLUCION ANODICA

J. Alpízar, A.I. Kaménev

Se estudió el comportamiento de pequeñas concentraciones de plomo y cobre en el electrodo de gota colgante de mercurio por el método de voltametría de redisolución anódica.

Sobre la base de los resultados obtenidos se seleccionaron las mejores condiciones para la determinación de plomo y cobre en azúcar refino.

DETERMINATION OF Pb AND Cu POLLUTION IN REFINED SUGAR BY ANODIC STRIPPING VOLTAMETRY

J. Alpízar, A.I. Kaménev

The behavior of little lead and cupper concentrations on the hanging mercury drop electrode by anodic stripping voltametry has been studied.

The best conditions for the determination of lead and cupper in refined sugar are selected on the basis of the obtained results.

DETERMINACION DE CROMO EN MUESTRAS DE SALMUERA DE LA EMPRESA ELECTROQUIMICA "ELPIDIO SOSA"

Mayra Expósito N., Pedro Naranjo, Ramona Galindo G.

Este trabajo consistió en la determinación colorimétrica de cromo por el método de la s-difenilcarbazida, previa extracción del cromo con la 8-hidroxiquinolina a pH = 4 de las salmueras ácidas y básicas de la sal original, para lograr la eliminación de interferencias tales como es el caso del vanadio, el que también está presente en este tipo de sistemas, obteniéndose la curva de calibración ajustada por el método de los mínimos cuadrados, dándose una ecuación para el cálculo de la concentración de cromo.

DETERMINATION OF CHROMIUM IN SAMPLES OF BRINE OF THE ELECTROCHEMICAL ENTERPRISE "ELPIDIO SOSA"

Mayra Expósito N., Pedro Naranjo, Ramona Galindo G.,

This paper deals with the colorimetric determination of chromium by the s-diphenylcarbazide method, being previously extracted the chromium with the pH=4 8-hydroxyquinoline from the basic and acid brine and from the original salt, thus, interferences such as vanadium, are eliminated actually present in this kind of systems.

Besides, the calibration curve, adjusted by the square minimun method, is presented, and an equation for the concentration is obtained.

Normas de Presentación de Originales

Para la presentación de artículos al Consejo de Redacción deben observarse las siguientes normas:

1. El artículo deberá presentarse en forma definitiva para su publicación con la autorización de la Comisión de Revisión del centro en que ha sido realizado el trabajo.

2. El volumen del artículo no debe exceder de 15 cuartillas, y para una comunicación corta de 4-5 cuartillas. Debe entregarse el original mecanografiado con cinta negra, no gris, tipos limpios, escrito sobre papel blanco, sin tachaduras ni enmiendas. Deben entregarse dos copias. No se aceptarán trabajos en papel gaceta ni en papel copia.

   El texto debe escribirse en hojas de 214 x 330 mm, numeradas consecutivamente, con 30 líneas y 60 golpes de máquina por página a dos espacios, los subtítulos en mayúsculas, los epígrafes y subepígrafes con mayúscula inicial y subrayados.

   Las tablas, figuras, listas de pie de figuras, nomenclatura y resumen español e inglés, deben escribirse en hoja aparte, señalándose su ubicación en el texto.

3. El artículo debe contener: título del artículo, nombres y apellidos de los autores, institución donde labora. Es deseable seguir el plan siguiente: introducción, parte experimental (reactivos, equipos y métodos de trabajo), resultados obtenidos, discusión de resultados, conclusiones, bibliografía.

4. Se debe presentar un resumen en inglés y español que no exceda de 250 palabras.

5. La bibliografía se numerará en orden consecutivo, según su aparición en el texto. La referencia en el mismo irá indicada con el número entre barras. La lista de bibliografía se ordena en la forma siguiente:

   a) Para los libros se señala el apellido de los autores y sus iniciales, nombre completo del libro, edición, tomo, volumen, páginas, casa editorial, ciudad, año de la edición.

   b) Para revistas, los apellidos e iniciales de los nombres de los autores separados por coma, nombre de la revista, año, volumen, número, páginas inicial y final.

6. Toda la simbolización matemática debe presentarse en forma cuidadosa, clara, mecanografiada o escrita con tinta china negra, numerada en las páginas a la izquierda, entre paréntesis.

   Las letras griegas o del alfabeto cirílico, deben escribirse en forma clara, y en la lista de nomenclatura deben escribirse los nombres de las letras y símbolos.

   Las fotografías y dibujos de gráficos y esquemas, en un número no mayor de 5. Las fotografías se presentarán en papel mate de alto contraste, de dimensión 8,5 x 13, 18 x 12 ó 18 x 24 cm. Los dibujos en papel alba con tinta china negra a 8 x 13, 18 x 13 ó 18 x 26 cm. En el reverso de las fotografías y dibujos se deben escribir a lápiz los apellidos de los autores, título del artículo y número de la figura, y con una flecha indicará el sentido de la figura.

En las tablas sólo se deben dar las cifras necesarias para caracterizar el método. Cada tabla debe ser mecanografiada a espacio y medio y estar titulada.

Los números o letras que acompañan a los gráficos deben ser de tamaño adecuado para que sean visibles al ser reducidos.

7. El autor debe firmar cada página garantizando así que la mecanografía reproduce exactamente el original del autor.

El original del trabajo que no reuna las condiciones anteriores se le devolverá al autor.

Cuando se envía el artículo al autor para su modificación, se dan 3 meses para su devolución a la redacción, vencido este tiempo, el artículo se considera de nueva inclusión. Cuando es enviado para su corrección no se aceptan cambios en el original. Una vez publicado el artículo el autor recibirá 10 ejemplares de la separata.

El Consejo Editorial se reserva el derecho de publicar o no el trabajo.

Los autores respetarán las normas internacionales relativas a las abreviaturas de los artículos de las publicaciones, símbolos y unidades de medidas, las cuales especificarán con claridad.

El editor se reserva el derecho de hacer las modificaciones de estilo correspondientes.

8. Los artículos y comunicaciones cortas se enviarán a:

C. Dr. María Luisa Estévez Mártir
Patricio Lumumba s/n
Facultad de Química
Universidad de Oriente,
Santiago de Cuba