

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

“ ESTUDIO DE MEDIOS ACUOSOS
CONCENTRADOS EN ION CLORURO ”

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

p r e s e n t a

ALBERTO ROJAS HERNANDEZ

DIRECTORA DE TESIS:

M. EN C. JOSEFINA DE GYVES M.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

INDICE.

	Página
INTRODUCCION.....	1
REFERENCIAS DE LA INTRODUCCION.....	4
CAPITULO I.	
PARTE TEORICA.....	6
Bases de Termodinámica.....	6
El estado de referencia de disolvente puro.....	7
Concepto del coeficiente de actividad de transferencia de disolvente.....	8
Las disoluciones salinas concentradas vistas como di- solventes.....	10
Hipótesis extratermodinámicas y funciones de Hammet y Strehlow.....	12
REFERENCIAS DEL CAPITULO I.....	14
CAPITULO II.	
PARTE EXPERIMENTAL.....	15
Electrodos de referencia en HCl, NaCl y NH_4Cl	15
Estudio potenciométrico de la quinhidrona en disolu- ciones concentradas de NaCl y HCl.-Obtención de la función de Hammet para el ion cloruro en HCl.....	29
Estudio de intervalos de electroactividad de las disolu- ciones concentradas en HCl, NaCl y NH_4Cl en electrodos - de Hg, C y Pt.....	42
REFERENCIAS DEL CAPITULO II.....	50
CONCLUSIONES.....	51
MATERIAL Y EQUIPO UTILIZADOS.....	53
REACTIVOS UTILIZADOS.....	54

INTRODUCCION.

El estudio de las disoluciones iónicas y moleculares, es uno de los temas clásicos dentro de la Fisicoquímica de sistemas homogéneos. La comprensión de los fenómenos provocados por las interacciones entre los diferentes componentes de estos sistemas, tuvo un gran avance en los primeros cincuenta años de este siglo a través de los estudios realizados por Debye, Hückel, Bjerrum, Harned y Robinson quienes, entre otros, desarrollaron modelos capaces de explicar y predecir el comportamiento de diferentes disoluciones, sobre todo en el caso de las diluidas.

Las disoluciones concentradas, y en particular las iónicas, presentan muchas dificultades en su tratamiento teórico dentro de estos modelos, debido a la existencia de ciertos fenómenos, como por ejemplo la formación de conglomerados iónicos, interacciones, cambios estructurales, etcétera, que pueden despreciarse cuando los solutos están suficientemente diluidos. Es por ello que en la actualidad, la mayoría de los trabajos efectuados se orientan hacia una mejor comprensión de su comportamiento.

Esta orientación no sólo se debe a la satisfacción académica de "completar" nuestra visión de las disoluciones a través de modelos más sofisticados y elegantes. En muchos métodos analíticos, es necesario el uso de disoluciones concentradas en uno o mas solutos, lográndose efectos de gran utilidad práctica, como pueden ser: el aumento en el rendimiento de una reacción química, el cambio en espontaneidad de un proceso, la extracción selectiva de algunos componentes de una mezcla, la disolución rápida de ciertos materiales, etc.

En el caso particular de las disoluciones concentradas en ion cloruro, puede recordarse el antiquísimo y efectivo empleo del agua regia (mezcla 1:3 en volumen de HNO_3 y HCl concentrados), en la disolución de Au, Pt y Pd (entre otros) para su análisis químico. Puede llamarse la atención sobre el hecho de que la efectividad de la mezcla, con esta finalidad, se debe a la formación de complejos solubles en ella, del tipo AuCl_4^- , PtCl_6^{2-} y PdCl_6^{2-} , lo que conduce a la disminución de

potencial normal aparente de los sistemas redox correspondientes, con la consiguiente oxidación de los elementos mencionados, por el HNO_3 [1].

El uso de las disoluciones concentradas en ion cloruro es muy extenso en nuestros días. Con el objeto de ilustrar sus múltiples aplicaciones, en los siguientes párrafos se hace mención de algunas de ellas.

En electroquímica industrial se obtienen NaClO_3 y KClO_4 a partir de disoluciones concentradas en NaCl [2].

También puede recuperarse Ag pura, a partir de AgCl impuro en disoluciones de CaCl_2 en dimetilsulfóxido (DMSO) [3].

En separación y recuperación de metales, por extracción a partir de medios concentrados en ion cloruro, pueden mencionarse los siguientes trabajos: para Ca , [4]; V , [5]; Ni , [6]; Co , [7]; W , [8]; Cu y Fe , [9]; Zn y Ca , [10]; Hg , [11]. En este mismo campo se han llevado a cabo estudios teóricos con fines aplicativos [12].

El conocimiento de las disoluciones concentradas en ion cloruro también resulta de interés, en la comprensión de procesos que se efectúan en el agua de mar lo que se puede realizar por medio de la Química Analítica [13]; asimismo en la elaboración de la metodología necesaria para efectuar estos estudios [14], los cuales en ciertos casos pueden orientarse a la recuperación directa de ciertos compuestos del agua de mar [15].

Por otra parte, el efecto dimerizante que parecen tener ciertos medios concentrados en ion cloruro [16 y 17], es de tomarse en consideración para la fabricación de algunas sustancias.

Cabe señalar en este punto que, de las referencias citadas hasta ahora, todas con excepción de la número [2] han sido publicadas -

durante la pasada década, lo cual autoriza la afirmación de que la investigación de los medios concentrados en ion cloruro, para su aplicación, es de gran actualidad. Además de que resulta de interés para un país como el nuestro, que es rico en recursos minerales, pues las referencias señaladas demuestran que son aplicables en procesos químicos minerales.

La tesis "ESTUDIO DE MEDIOS ACUOSOS CONCENTRADOS EN ION CLORURO", pretende sentar algunas de las bases experimentales que permitan el estudio electroquímico de disoluciones acuosas concentradas en HCl, NaCl y NH_4Cl , así como establecer algunas conclusiones acerca de la influencia del catión, en las propiedades de los medios analizados.

Este estudio se apoya en los conceptos propuestos por Lucas [18] y Cinstrup [19] quienes consideran que cada medio iónico concentrado, de composición diferente, constituye un disolvente que tiene un comportamiento fisicoquímico propio. Estos conceptos se desarrollarán con mayor amplitud en el capítulo siguiente.

REFERENCIAS DE LA INTRODUCCION.

- 1.- Bargalló, M. "Tratado de Química Inorgánica". 2a. ed. (México, D. F. Ed. Porrúa. 1972).
- 2.- Reynold & Clapper. "The manufacture of perchlorates". Chem. Eng. Prog. 57, [11], 138, (1961).
- 3.- "A novel process for the recovery of pure silver from impure AgCl". Hydrometallurgy. 4, 233, (1979).
- 4.- Ibid. 263, (1979).
- 5.- "Solvent extraction of V(IV) from HCl solution by neutral organophosphorus compounds". Ibid. 6, 13, (1980).
- 6.- Ibid. 59, (1980).
- 7.- "Liquid-liquid extraction of germanium by LIX 63". Ibid. 1, 291, (1976).
- 8.- Ibid. 2, 351, (1977).
- 9.- "The behavior of LIX 63 in the extraction of Cu (II) and Fe (III) from chloride media". Ibid. 105, (1976).
- 10.- "Influence of the chloride concentration on the distribution and separation of Zn and Cd by extraction". Ibid. 1, 389, (1975).
- 11.- Ibid. 1, 389, (1976).
- 12.- "The application of potential-pH diagrams to solvent extraction systems". Ibid. 6, 69, (1980).
- 13.- C. A. 83: 208334 h.
- 14.- Peterson, M. H. & Groover, R. E. "Tests indicate the AgCl/Ag electrode is ideal reference cell in sea water". Mater. Prot. Performance. 11, [5], 19, (1972).
- 15.- "Recovery of KCl from dried sea brines by extraction". Hydrometallurgy. 1, 39, (1975).
- 16.- Ferroni, G.; et al. "Etude potentiométrique des équilibres de dissociation et d'association de l'acide orthophosphorique en milieu KCl - 3M pour un taux de neutralisation compris entre 0 et 1. In

Influence de la température entre 5 et 65°C. Bull. Soc. Chim. Fr. [12], 2695, (1974).

17.- Ibid.: "Etude potentiométrique des équilibres de dissociation et d'association de l'ion di-hydrogénophosphate en milieu $K^+(Cl^-)$ - - M entre 5 et 65°C. Ibid. [12], 3269, (1973)..

18.- Lucas, A. Thèse Doctoral, France. (1968).

19.- Cjastrup, O. "Scope of the ionic medium method". Acta Chem. Scand. 24, 875, (1970).

CAPÍTULO I.

PARTES TEÓRICA.

Bases de Termodinámica.

Se sabe que en un sistema termodinámico, la variación de energía interna (U), generalmente está dada por la ecuación:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \dots 1$$

(donde todos los símbolos tienen su significación usual), y que una transformada de Legendre de la función energía interna conduce a la energía libre de Gibbs (G), cuya variación está dada por la igualdad:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \dots 2$$

En la teoría química moderna, la función energía libre de Gibbs es muy importante, pues mediante el estudio de sus variaciones, se puede obtener información sobre la dirección de una reacción química o de un proceso de distribución entre fases; asimismo se puede analizar el estado del equilibrio termodinámico de los procesos señalados anteriormente.

Cuando se trabaja a presión y temperatura constantes en un sistema cerrado que no está sometido a efectos de campos de fuerza externos, o cuando estos efectos por mínimos pueden despreciarse, sin desarrollar trabajo, se tiene que :

$$dG = \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \dots 3$$

Los parámetros intensivos μ_i se conocen como potenciales químicos de cada uno de los componentes presentes en el sistema y, por definición

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j, j \neq i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, j \neq i} \dots 4$$

Ya que en las condiciones señaladas anteriormente, los potenciales químicos permiten la evaluación de la variación de energía libre, se comprende la importancia que tiene el conocimiento de su relación

funcional con otras propiedades del sistema cuya medición sea más fácil de efectuar.

Históricamente se llegó al establecimiento de la siguiente relación funcional, para los potenciales químicos:

$$\mu_1 = RT \ln(A_1) \dots 5$$

(donde A_1 es una propiedad de la sustancia 1 , denominada actividad absoluta, y los demás signos tienen su significado usual).

Como no es posible medir magnitudes absolutas de los potenciales químicos, es necesario definir arbitrariamente un estado estándar al cual se le asocia un potencial químico también estándar (μ_1^0) que, a su vez, estará relacionado con una actividad absoluta estándar (A_1^0) de tal manera que:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln(a_1) \dots 6$$

(donde $a_1 = A_1/A_1^0$ y se conoce como actividad relativa, o simplemente actividad, de la sustancia 1).

Es necesario hacer notar que el valor numérico de los potenciales químicos estándares, depende de la temperatura y del estado de referencia elegido.

El estado de referencia de disolvente puro.

Para una disolución dada se admite que:

$$a_1 = \gamma_1 C_1 \dots 7$$

(donde C_1 es la concentración molar del soluto 1 y γ_1 es una magnitud conocida como el coeficiente de actividad molar del mismo).

Cuando se elige como estado estándar el del disolvente puro, se tiene que:

$$\lim_{C_1 \rightarrow 0} a_1 = C_1$$

o bien:

$$\lim_{C_1 \rightarrow 0} \gamma_1 = 1$$

Concepto del coeficiente de actividad de transferencia de disolvente.

Sea un sistema formado por una sustancia A en cantidad molar N_A y por dos disolventes S_1 y S_2 en volúmenes V_1 y V_2 respectivamente a temperatura y presión dadas. Si se supone que S_1 y S_2 son inmiscibles y que A es soluble en ambos, se establece en el sistema un proceso de distribución de A entre S_1 y S_2 según el siguiente esquema:



Los potenciales químicos de A en S_1 y S_2 son, respectivamente:

$$\mu(A_1) - \mu^0(A_1) = RT \ln(a_{(A_1)}) = RT \ln \left[\gamma(A_1) \frac{N(A_1)}{V_1} \right] \dots 8$$

y

$$\mu(A_2) - \mu^0(A_2) = RT \ln(a_{(A_2)}) = RT \ln \left[\gamma(A_2) \frac{N(A_2)}{V_2} \right] \dots 9$$

Hay que notar que en la expresión del potencial químico de A en S_1 se ha tomado como estado estándar el del disolvente S_1 puro, en tanto que en la del potencial químico de A en S_2 se ha tomado el del disolvente S_2 puro. Ahora bien, como la energía libre de Gibbs se identifica con el trabajo disponible en un sistema (distinto al ocasionado por diferencias en la presión y en volumen) puede reconocerse en $\mu_{A_1}^0$ el trabajo necesario para introducir una mol de A en S_1 , sin cambiar las propiedades de S_1 ; en tanto que en $\mu_{A_2}^0$ se reconoce el necesario para introducirla en S_2 , sin cambiar las propiedades de S_2 .

Por tanto, si se define la variación de energía de transferencia de disolvente como

$$\Delta G_t = \mu_{(A_2)}^0 - \mu_{(A_1)}^0 \dots 10$$

también puede definirse un coeficiente de actividad de transferencia

de disolvente según se definió:

$$\Delta G_t = RT \ln \left[\frac{2}{1} Y_A \right] \dots 11$$

El nombre de coeficiente de actividad de transferencia de disolvente para la magnitud $\frac{2}{1} Y_A$, ya ha sido dado por Charlot y Trémillion - [1], aunque también ha sido llamado coeficiente de partición, por Kolthoff [2], coeficiente de actividad degenerado, por Grünwald [3] y — coeficiente de efecto de medio, por Bates [4].

Regresando al sistema definido en los primeros párrafos de esta sección, si se considerara que el proceso de distribución permite que el sistema alcance su estado de equilibrio termodinámico (según las condiciones iniciales), entonces $\mu_{(A_2)} = \mu_{(A_1)}$ y combinando las ecuaciones 8, 9, 10 y 11, se tiene que:

$$\frac{2}{1} Y_A = (a_{(A_1)}) / (a_{(A_2)}) \dots 12$$

Como para el proceso g está definido un coeficiente termodinámico de reparto, según la ecuación

$$\frac{2}{1} P_A = (a_{(A_2)}) / (a_{(A_1)}) \dots 13$$

combinando las ecuaciones 12 y 13, se obtiene que:

$$\frac{2}{1} Y_A = 1 / \left(\frac{2}{1} P_A \right) \dots 14$$

La ecuación anterior demuestra que el principio de la determinación de los coeficientes de actividad de transferencia de disolvente de especies moleculares en disolventes inmiscibles, es relativamente sencilla.

Ahora bien, para disolventes miscibles, la definición de los coeficientes de actividad de transferencia de disolvente puede hacerse de acuerdo estrictamente con las ecuaciones 10 y 11; sin embargo, en este caso el principio de su determinación experimental no resulta evidente si se representa tan sencillo como para el caso de dos disolventes -

indiscibles.

Las disoluciones salinas concentradas, vistas como disolventes.

La teoría de Debye-Hückel permite calcular los valores de los -- coeficientes γ_{\pm} de los iones, con una aproximación aceptable, en el caso de las disoluciones diluidas.

Aunque hay un gran número de trabajos en los que se trata de generalizar estos cálculos para disoluciones iónicas concentradas y en los cuales se introducen varios términos, como por ejemplo la actividad del disolvente y la formación de conglomerados iónicos para corregir las ecuaciones originales de Debye-Hückel, no se ha obtenido hasta el momento un modelo suficientemente general que permita interpretar los resultados experimentales para estos sistemas, en forma satisfactoria. (5 y 6).

Por otra parte, también se han llevado a cabo otros estudios, en los cuales se han determinado experimentalmente los coeficientes γ_{\pm} en disoluciones iónicas concentradas, utilizando el disolvente puro como estado estándar (7, 8 y 9).

A pesar de que la gran mayoría de publicaciones usa el estado estándar de disolvente puro para las disoluciones salinas concentradas, cabe hacer aquí las siguientes reflexiones:

Si las disoluciones salinas concentradas tienen propiedades fisicoquímicas diferentes a las del disolvente puro, ¿Por qué no elegir otro estado estándar para estos sistemas? ¿Acaso no es posible hacerlo formalmente? y de ser posible ¿Qué ventajas se tendrían?

En los trabajos de Lucas (10) y Ginstrup (11), se hace un análisis de las preguntas planteadas en el párrafo anterior, llegando a las siguientes conclusiones:

Si es posible elegir otros estados estándares para las disoluciones salinas concentradas, apoyándose formalmente en la Termodinámica

ca.

En algunos casos, no vale la pena elegir el estado estándar de disolvente puro. Por ejemplo, Ginstrup señala que para el análisis de estabilidad de complejos que sólo se forman en disoluciones iónicas concentradas, es mucho más sencillo elegir otros estados estándares — que involucren uno o varios solutos, además del disolvente puro.

Por otra parte, la elección de otros estados estándares permite la definición de coeficientes de actividad de transferencia de disolvente entre el disolvente puro y las disoluciones salinas concentradas. El estudio de la variación de estos coeficientes, permite la obtención de parámetros que ponen de manifiesto las ventajas de su utilización como disolventes.

Para analizar la elección y definición de dos estados estándares diferentes, considérese el siguiente ejemplo particular:

Sea un sistema formado por una disolución acuosa de la sal iónica disociada MX , cuya concentración molar es C_{MX} , y de las sustancias $Z_1, Z_2, Z_3 \dots Z_n$ en concentraciones $C_1, C_2, C_3, \dots C_n$, respectivamente.

Los potenciales químicos de cada una de las especies en el sistema son :

$$\mu_{MX} - \mu_{MX}^{\circ} = 2RT \ln(a_{MX}) = 2RT \ln(\gamma_{MX} C_{MX}) \dots 15$$

$$\mu_{Z_1} - \mu_{Z_1}^{\circ} = RT \ln(a_{Z_1}) = RT \ln(\gamma_{Z_1} C_{Z_1}) \dots 16$$

$$\mu_{(H_2O)} = \mu_{(H_2O)}^{\circ} + RT \ln(a_{(H_2O)}) \dots 17$$

(donde γ_{MX} es el coeficiente de actividad promedio de la sal MX y a_{MX} es la actividad promedio de la sal MX).

Cuando se toma como estado estándar el agua pura, las siguientes ecuaciones lo definen :

$$l i = \frac{C_{MX}^{\rightarrow 0}, C_{Z_1}^{\rightarrow 0}}{C_{MX}^{\rightarrow 0}, C_{Z_1}^{\rightarrow 0}} y_{MX} = \frac{l i =}{C_{MX}^{\rightarrow 0}, C_{Z_1}^{\rightarrow 0}} y_{MX(H_2O)} = 1 ; \mu_{MX}^{\circ} = \mu_{MX(H_2O)}^{\circ}$$

$$l i = \frac{C_{MX}^{\rightarrow 0}, C_{Z_1}^{\rightarrow 0}}{C_{MX}^{\rightarrow 0}, C_{Z_1}^{\rightarrow 0}} y_{Z_1} = \frac{l i =}{C_{MX}^{\rightarrow 0}, C_{Z_1}^{\rightarrow 0}} y_{Z_1(H_2O)} = \mu_{Z_1}^{\circ} = \mu_{Z_1(H_2O)}^{\circ}$$

$$a_{(H_2O)} = 1.$$

Cuando el estado estándar es una disolución acuosa de MX en concentración C_{MX} , las ecuaciones que lo definen son :

$$l i = \frac{C_{MX}^{\rightarrow c}, C_{Z_1}^{\rightarrow 0}}{C_{MX}^{\rightarrow c}, C_{Z_1}^{\rightarrow 0}} y_{MX} = \frac{l i =}{C_{MX}^{\rightarrow c}, C_{Z_1}^{\rightarrow 0}} y_{MX(MX)} = 1 ; \mu_{MX}^{\circ} = \mu_{MX(MX)}^{\circ}$$

$$l i = \frac{C_{MX}^{\rightarrow c}, C_{Z_1}^{\rightarrow 0}}{C_{MX}^{\rightarrow c}, C_{Z_1}^{\rightarrow 0}} y_{Z_1} = \frac{l i =}{C_{MX}^{\rightarrow c}, C_{Z_1}^{\rightarrow 0}} y_{Z_1(MX)} = 1 ; \mu_{Z_1}^{\circ} = \mu_{Z_1(MX)}^{\circ}$$

Nótese que para el sistema considerado anteriormente, se pueden - definir los siguientes coeficientes de actividad de solvatación :

$$\ln \left(\frac{y_{MX}}{y_{MX}^{\circ}} \right) = (\mu_{MX(MX)}^{\circ} - \mu_{MX(H_2O)}^{\circ}) / RT = \ln (y_{MX(H_2O)} / y_{MX(MX)})$$

$$y \ln \left(\frac{y_{Z_1}}{y_{Z_1}^{\circ}} \right) = (\mu_{Z_1(MX)}^{\circ} - \mu_{Z_1(H_2O)}^{\circ}) / RT = \ln (y_{Z_1(H_2O)} / y_{Z_1(MX)})$$

Hipótesis extratermodinámicas y funciones de Hammet y Strehlow.

Para disoluciones iónicas concentradas es difícil la evaluación experimental de las actividades individuales de los iones. Es por ello que generalmente se determinan los coeficientes de actividad promedio.

Las hipótesis extratermodinámicas, permiten el conocimiento experimental de los coeficientes de actividad de algunos iones.

Por otra parte, el establecimiento de las funciones de Hammet y Strehlow hace posible la evaluación de ciertos parámetros importantes, como el pH y el potencial estándar, de muchos sistemas en diferentes disolventes respecto del agua, mediante la aplicación de algunas hipótesis extratermodinámicas.

Desgraciadamente, aún en la actualidad es necesario el uso de las hipótesis extratermodinámicas para estimar las diferencias en energías de solvatación en diferentes disolventes; sin embargo, gracias a ellas es posible calcular experimentalmente los órdenes de magnitud de estas energías, lo que resulta suficiente para una gran cantidad de estudios de espontaneidad de equilibrio, en reacciones químicas y procesos de distribución entre fases.

REFERENCIAS DEL CAPITULO I.

1.- Charlot, G. et Trémillon, B. "Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus". (France, Masson et Cie. 1962).

2.- Kolthoff, I. M.; Sandell, E. B.; Neenan, E. J. & Bruckenstein, S. "Quantitative Chemical Analysis". 4th. ed. (England. Macmillan Pub. Co. 1969).

3.- Grinwald, E. "Introduction to Quantitative Chemical Analysis". (USA. Prentice-Hall. 1972).

4.- Bates, R. G. "Determination of pH. Theory and practice". (USA. Wiley & Sons. 1973).

5.- Ebeling, W. & Krienke, H. "A generalized Debye-Hückel theory of concentrated electrolytes". Z. Phys. Chemie. **248**, 274, (1971).

6.- Stokes, R. H. & Robinson, R. A. "Ionic hydration and activity in electrolyte solutions". J. Am. Chem. Soc. **70**, 1870, (1948).

7.- Shatky, A. & Lerman, A. "Individual activities of sodium- and chloride ions in aqueous solutions of sodium chloride". Am. Chem. **41**, 514, (1962).

8.- Shatky, A. "Further study of individual ion activities in pure aqueous sodium chloride solutions". Talanta, **17**, 381, (1970).

9.- Bates, R. G.; Staples, B. R. & Robinson, R. A. "Ionic Hydration theory and single ion activities in unassociated chlorides at high ionic strengths". Am. Chem. **42**, 867, (1970).

10.- Lucas, A. Tesis Doctoral, Francia. (1968).

11.- Gimstrup, O. "Scope of the ionic medium method". Acta Chem. Scand. **24**, 875, (1970).

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL.

En el capítulo anterior se justifica el porqué se pueden analizar las disoluciones iónicas concentradas, como disolventes diferentes al agua pura. En este capítulo, se presentan los resultados experimentales obtenidos y se dan las bases que permitirán, en trabajos posteriores, el estudio electroquímico de sistemas de interés en disoluciones iónicas concentradas en HCl, NaCl y NH_4Cl .

Esta parte experimental consta de las incisos siguientes:

— Estudio de electrodos de referencia en HCl, NaCl y NH_4Cl .

— Estudio potenciométrico de la quinhidrona en disoluciones concentradas de HCl y NaCl. Obtención de la función de Hammet para el ion cloruro, en HCl.

— Estudio de intervalos de electroactividad de las disoluciones concentradas en HCl, NaCl y NH_4Cl , en electrodos de Hg, C, y Pt.

Cada uno de estos estudios se presenta ampliamente a continuación.

Electrodos de referencia en HCl, NaCl y NH_4Cl .

En todo estudio electroquímico, es necesario elegir adecuadamente los electrodos de referencia que se van a utilizar; en particular, cuando se trabaja con disoluciones en las cuales la actividad del ion cloruro puede considerarse invariable, es clásico el empleo de los electrodos de calomel ($Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)$) y plata-cloruro de plata ($AgCl(s)/Ag(s)$) como electrodos de referencia. Ahora bien, la formación de la pasta de $Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)$ para la construcción de un electrodo de calomel, requiere tiempo y habilidad experimental. Es mucho más cómodo hacer un depósito electroquímico de $AgCl(s)$ sobre la superficie de un alambre de plata pura [1, 2 y 3].

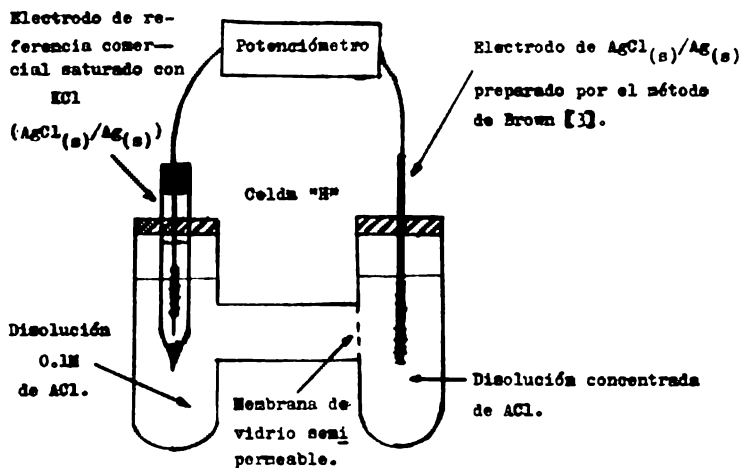
Brown [3], recomienda una técnica para el depósito de $\text{AgCl}(s)$ sobre $\text{Ag}(s)$, que decidió utilizarse para este trabajo en sus partes esenciales. Sin embargo, la redisolución del $\text{AgCl}(s)$ en medios acuosos concentrados en ion cloruro, es factible termodinámicamente, por la formación de complejos solubles, si bien experimentalmente se observa que es lenta.

Con el objeto de determinar la estabilidad del electrodo de $\text{AgCl}(s)/\text{Ag}(s)$ sumergido en disoluciones concentradas en ion cloruro en función del tiempo, se procedió a realizar la medición de la diferencia de potencial durante una hora y en intervalos de cinco minutos entre un electrodo de plata-cloruro de plata comercial, saturado con una disolución de KCl y otro de $\text{AgCl}(s)/\text{Ag}(s)$, preparado según la técnica de Brown [3] en disoluciones concentradas de HCl , NaCl y NH_4Cl , según se muestra en la figura 1.

Las disoluciones preparadas fueron: de HCl 1.0 N, 2.0 N, 3.0 N, 4.0 N, 4.7 N, 5.9 N, 7.9 N y 9.8 N; de NaCl 1.0 N, 1.5 N, 2.0 N, 3.1 N, 4.1 N y 5.1 N; y de NH_4Cl 1.0 N, 2.1 N, 3.1 N, 3.7 N y 4.4 N. (En las disoluciones de NaCl , se agregó además la cantidad suficiente de Na_2HPO_4 y $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para hacer la disolución 0.01M en cada uno de ellos, con el fin de regular el pH). Estas disoluciones se prepararon de acuerdo a las tablas del "Handbook of Chemistry and Physics" [4].

Los resultados de las mediciones de diferencia de potencial antes señaladas, se presentan en las figuras I, II y III.

Como se observa en la figura 1, hay dos lugares en el montaje experimental donde existen uniones líquidas. Por el mismo arreglo experimental es posible demostrar que estos potenciales de unión líquida, tienen signos contrarios [5]. Por otra parte, es de esperarse que en este caso, la suma de ambos potenciales sea muy cercana a cero [6]. Entonces, el se acepta que las uniones líquidas afectarían muy poco la lectura de diferencia de potencial y considerando que después de -



(A puede ser H, Na o NH_4).

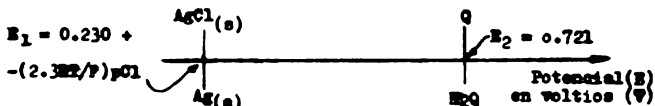
Figura 1.- Medición de E entre el electrodo de $AgCl_{(s)}/Ag_{(s)}$ comercial, saturado con KCl, y el preparado por el procedimiento de Brown (3).

veinte minutos de haber introducido los electrodos al sistema, la fuerza electromotriz (FEM) de la celda permanece estable (según las tablas I, II y III), se obtienen los resultados mostrados en la tabla IV.

Analizando los datos de la tabla IV, puede concluirse que, la actividad del ion cloruro se ve afectada por el catión de la sal, cuando se prepara una disolución acuosa concentrada.

Posteriormente, para analizar la estabilidad del potencial del sistema de quinidrona [compuesto equimolar de p-benzohidroquinona (H_2Q) y p-benzoquinona (Q)], en un electrodo de platino, se procedió a medir la FEM de la celda que se muestra en la figura 2.

En este experimento, se observó que la FEM varía mucho al transcurrir el tiempo, lo que puede obedecer a alguna interacción química entre la Q y el $Ag(s)$ a nivel de electrodo, lo que es plausible si se realiza la siguiente escala de potencial (7):



Por tanto, se procedió a cambiar el montaje experimental por el que se muestra en la figura 3, con el objeto de evitar la perturbación de la Q sobre el electrodo de $Ag(s)$. En este caso se observó que la FEM permanece sensiblemente constante durante un tiempo de veinte minutos (y aún más) para las disoluciones concentradas en NaCl. Para las disoluciones concentradas en HCl (entre 1 y 6M), también se observó una FEM sensiblemente constante en las mismas condiciones; sin embargo, cuando la concentración de HCl es mayor o igual a 6M, la FEM presenta fuertes variaciones y las disoluciones no tienen el color amarillo característico de la Q. Por último, en las disoluciones concentradas de NH_4Cl , se observó que el potencial no permanece constante y que la disolución de Q/ H_2Q en ellas, inicialmente amarilla, va tomando poco a poco un color azul. Esto se atribuye a que el medio de NH_4Cl favorece la formación de puentes de hidrógeno entre la Q y la H_2Q , lo que explicaría la variación de la FEM con el tiempo y el cambio de color, si la

TABLE I.

ΔE en milivoltios (mV) para disoluciones de HCl a $15.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ en función del tiempo (t) dado en minutos (min).

$t(\text{min})$	1.0	2.0	3.0	4.7	5.9	7.9
5	5.20	-45.20	-71.60	-	-135.00	-173.80
10	-1.10	-47.80	-79.60	-103.10	-135.40	-
15	-4.60	-49.75	-80.70	-102.70	-134.10	-171.40
20	-7.30	-51.60	-81.10	-103.00	-133.70	-
25	-8.50	-52.00	-80.60	-103.10	-133.80	-169.10
30	-10.00	-	-79.60	-103.00	-133.50	-
35	-11.00	-52.30	-78.75	-102.70	-133.10	-166.50
40	-11.50	-52.25	-77.60	-	-132.80	-
45	-12.00	-52.00	-77.10	-101.80	-	-165.60
50	-12.60	-52.00	-	-	-	-164.75
55	-12.75	-52.00	-76.00	-101.20	-132.50	-164.00
60	-12.90	-51.75	-75.40	-101.00	-132.40	-163.50

TABLA II.

ΔE en milivoltios (mV) para disoluciones de NaCl a $15.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ en función del tiempo (t) dado en minutos (min).

N	1.0	2.0	3.1	4.1
t(min)				
5	59.00	29.00	32.20	21.40
10	54.40	26.00	32.40	21.10
15	52.50	24.10	31.80	21.10
20	51.50	24.00	31.60	21.30
25	50.80	23.60	31.60	21.10
30	50.60	22.90	31.40	21.25
35	50.20	22.70	31.20	21.25
40	50.10	23.00	-	21.20
45	49.90	-	31.10	21.30
50	49.70	22.70	31.10	21.30
55	49.60	22.70	31.00	21.00
60	49.50	22.50	30.80	20.60

TABLA III.

ΔE en milivoltios (mV) para disoluciones de NH_4Cl a $15.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ en función del tiempo (t) dado en minutos (min).

N	1.0	2.1	3.1	3.7	4.4
t(min)					
5	36.60	22.60	11.50	20.20	11.90
10	36.90	21.80	14.25	20.10	11.75
15	37.00	22.10	18.40	19.70	11.50
20	36.80	22.60	23.80	19.60	11.10
25	36.80	22.75	25.10	19.40	10.60
30	37.10	23.00	25.60	19.00	10.20
35	37.60	23.20	25.90	18.70	9.60
40	38.00	23.60	26.10	18.60	9.20
45	37.70	24.00	26.50	18.10	8.60
50	37.60	24.50	26.50	17.75	8.10
55	37.60	25.10	26.70	17.50	7.10
60	37.80	25.00	26.70	17.30	6.20

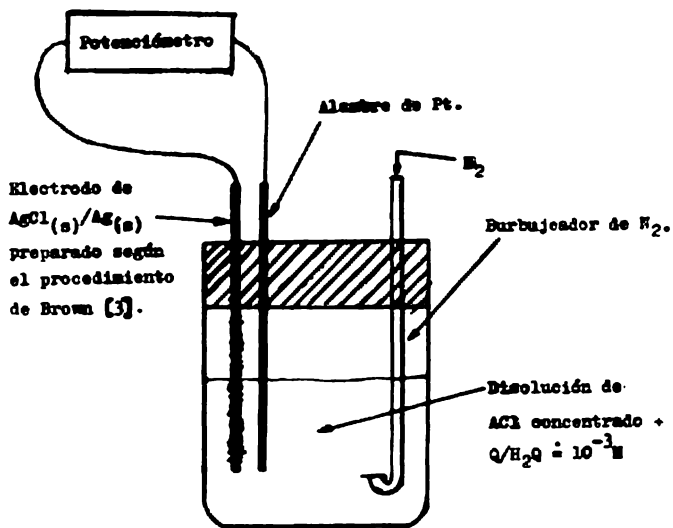
TABLA IV.

Intervalos de confianza para la ΔE , a dos diferentes niveles de significancia (N. S.) de los resultados presentados en las tablas I, II y III. La $\overline{\Delta E}$ es la ΔE promedio y S la desviación estándar.

Disolución	Molaridad	$\overline{\Delta E}$ (mV)	S(mV)	ΔE (mV)	N. S.	
KCl	1.0	-11.0	2.0	-11.0 ± 1.2	90%	
	"	"	"	-11.0 ± 1.5	95%	
	"	2.0	-52.0	0.2	-52.0 ± 0.1	90%
	"	"	"	-52.0 ± 0.2	95%	
	"	3.0	-78.3	2.1	-78.3 ± 1.4	90%
	"	"	"	-78.3 ± 1.8	95%	
	"	4.7	-102.3	0.9	-102.3 ± 0.7	90%
	"	"	"	-102.3 ± 0.9	95%	
	"	5.9	-133.1	0.6	-133.1 ± 0.5	90%
	"	"	"	-133.1 ± 0.6	95%	
	"	7.9	-165.6	2.0	-165.6 ± 1.8	90%
"	"	"	-165.6 ± 2.3	95%		
NaCl	1.0	50.2	0.7	50.2 ± 0.5	90%	
	"	"	"	50.2 ± 0.6	95%	
	"	2.0	23.0	0.5	23.0 ± 0.4	90%
	"	"	"	23.0 ± 0.4	95%	
	"	3.1	31.2	0.3	31.2 ± 0.2	90%
	"	"	"	31.2 ± 0.3	95%	
	"	4.1	21.1	0.2	21.1 ± 0.1	90%
	"	"	"	21.1 ± 0.2	95%	
NH ₄ Cl	1.0	37.4	0.4	37.4 ± 0.3	90%	
	"	"	"	37.4 ± 0.3	95%	
	"	2.1	23.8	1.0	23.8 ± 0.7	90%
	"	"	"	23.8 ± 0.8	95%	
	"	3.1	25.9	0.9	25.9 ± 0.6	90%
"	"	"	"	25.9 ± 0.7	95%	

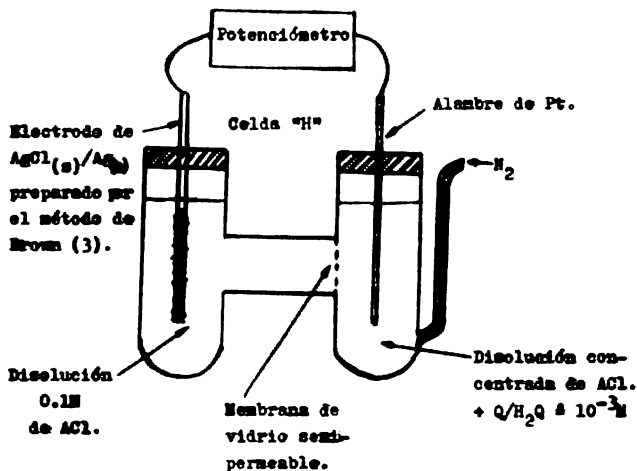
TABLE IV.
(CONTINUACION).

Dise- lución	Rela- ción	ΔE (mV)	S(mV)	ΔE (mV)	E.S.
NH_4Cl	3.7	18.4	0.8	18.4 ± 0.5	90%
"	"	"	"	18.4 ± 0.7	95%
"	4.4	9.0	1.6	9.0 ± 1.1	90%
"	"	"	"	9.0 ± 1.3	95%



(A puede ser H, Na o NH₄)

Figura 2.- Medición de la PEM entre Q/H₂Q y AgCl(s)/Ag(s) en diferentes medios.



(A puede ser H, Na o NH₄).

Figura 3.- Medición de la FEM entre Q/H₂Q y AgCl(s)/Ag(s) en diferentes medios, en compartimientos separados.

formación de los puentes de hidrógeno ocurre lentamente.

Los resultados experimentales expuestos en el párrafo anterior, permiten concluir que el electrodo de $Q/H_2Q/Pt$ puede utilizarse también como electrodo de referencia en disoluciones concentradas de $NaCl$ y en disoluciones concentradas de HCl (cuando la concentración no es en éstas mayor de $6N$), trabajando en ausencia de O_2 .

Por último, tomando en cuenta los resultados antes señalados, se determinó la FEM de una celda construida como se muestra en la figura 3, en disoluciones de $NaCl$ $1.5N$, saturando el compartimiento derecho de la misma con quinhidrona para asegurar que el potencial del electrodo de $Q(s)/H_2Q(s)/Pt$ fuera constante y cambiando cinco veces el depósito de $AgCl(s)$ según la técnica de Brown [3], con el objeto de estudiar la reproducibilidad del comportamiento del electrodo de $AgCl(s)/Ag(s)$ en la celda. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla V.

Haciendo un tratamiento estadístico de estos datos, tal como describe la literatura [8, 9 y 10], se obtienen los resultados que se muestran en la tabla VI. En este tratamiento se considera que la FEM se comporta como una variable aleatoria perteneciente a una población de Student.

El estudio estadístico muestra que la reproducibilidad del comportamiento del electrodo es buena y suficiente para considerar los electrodos de $AgCl(s)/Ag(s)$, como idénticos al utilizar el método de Brown [3], para preparar el recubrimiento de $AgCl(s)$.

Por tanto, se puede concluir que el electrodo de $AgCl(s)/Ag(s)$ puede utilizarse como electrodo de referencia en disoluciones concentradas de HCl , $NaCl$ y NH_4Cl , con buena reproducibilidad, cuando el tiempo de medición no es muy largo; además, el electrodo de $Q/H_2Q/Pt$ también puede utilizarse como electrodo de referencia en disoluciones concentradas de $NaCl$, así como de HCl , cuando su concentración no es mayor a $6N$, trabajando siempre en ausencia de O_2 .

TABLA V.

Medición de la Fuerza electromotriz (FEM) entre $Q_{(s)}/H_2O_{(s)}$ y $AgCl_{(s)}/Ag_{(s)}$ cambiando el depósito de $AgCl_{(s)}$ sobre un alambre de $Ag_{(s)}$ en dos diferentes tiempos (t), en minutos.

t (min)	No. de electro- do	FEM (mV)
20	1	114.5
"	2	120.5
"	3	115.5
"	4	112.5
"	5	113.5
60	1	118.5
"	2	120.5
"	3	116.5
"	4	112.5
"	5	116.5

TABLA VI.

Intervalos de confianza para la FEM, a dos diferentes niveles de significancia (N. S.), de los resultados presentados en la tabla V. La FEM es la FEM promedio y S la desviación estándar.

t (min)	FEM (mV)	S (mV)	FEM (mV)	N. S.
20	115.3	3.1	115.3 ± 3.9	99%
"	"	"	115.3 ± 3.0	90%
60	117.2	3.5	117.2 ± 4.3	99%
"	"	"	117.2 ± 3.3	90%

Estudio potenciométrico de la quinhidrona en disoluciones concentradas de NaCl y HCl.-Obtención de la función de Nernst para el ion cloruro en HCl.

a) La quinhidrona en disoluciones concentradas de NaCl.

Los resultados obtenidos experimentalmente para la PEM entre Q/H_2Q y $AgCl(s)/Ag(s)$ en disoluciones concentradas en NaCl, según el montaje experimental de la figura 3 y al ir variando la concentración de H_2Q en el compartimiento derecho de la celda, se presenta en la tabla VII. Con estos datos se obtuvieron las gráficas presentadas en la figura 4. Por último, haciendo un análisis de regresión lineal simple con estos datos [8, 9 y 10], se calcularon los valores mostrados en la tabla VIII.

Ahora bien, recordando lo expuesto en el capítulo anterior, si se cumple la ley de Nernst para estos sistemas en el electrodo de $Q/H_2Q/Pt$, su potencial (E), estará dado por la ecuación 1, a $T = 16^{\circ}C$:

$$E = E^{\circ}_{(NaCl)} + 12.4 \ln(|Q^{\circ}| / |H_2Q^{\circ}|) \dots 1$$

donde E° (en mV) es el potencial normal aparente [7] del sistema de quinhidrona, tomando como estado estándar la disolución acuosa de NaCl en concentración molar C, y por tanto

$$|Q^{\circ}| = |Q| \dots 2$$

7

$$|H_2Q^{\circ}| = |H_2Q| + |HQ^-| + |Q^{2-}| \dots 3$$

TABLA VII.

Variación de la FEM de una celda al variar la relación de concentraciones de Q y H₂Q en disoluciones concentradas de NaCl.

(Para esta tabla, v es el volumen de una disolución de H₂Q en HCl, de concentración [H₂Q]₀; R es la razón de concentraciones de Q a H₂Q en el sistema; y [Q]₀ y [H₂Q]₀ son las concentraciones iniciales de Q y H₂Q respectivamente). Se trabajó a 16.0 ± 0.5°C.

NaCl 1.0N			NaCl 2.0N		
[Q] ₀ = [H ₂ Q] ₀ = 0.908(10 ⁻³)M			[Q] ₀ = [H ₂ Q] ₀ = 10 ⁻³ M		
[H ₂ Q] ₀ = 0.975(10 ⁻²)M			[H ₂ Q] ₀ = 1.031(10 ⁻²)M		
v (ml)	FEM (mV)	-ln(R)	v (ml)	FEM (mV)	-ln(R)
0.00	114.30	0.000	0.00	132.00	0.000
0.55	112.60	0.212	0.50	130.60	0.161
1.00	111.10	0.357	1.00	129.30	0.335
1.50	109.50	0.487	1.50	128.20	0.468
2.05	108.20	0.631	2.00	127.20	0.585
2.85	107.10	0.739	2.50	126.10	0.690
3.00	106.00	0.828	3.00	125.20	0.785
3.55	105.00	0.926	3.55	124.40	0.881
4.00	104.10	0.999	4.05	123.60	0.968
4.50	103.40	1.076	4.50	122.90	1.026
5.00	102.50	1.146	5.00	122.10	1.095
5.50	101.80	1.212	5.55	121.50	1.166
6.00	101.20	1.274	6.00	120.90	1.220

TABLE VII.
(CONTINUACION).

NaCl 3.1M			NaCl 4.1M		
$ Q_0 = H_2Q_0 = 1.046(10^{-3})M$			$ Q_0 = H_2Q_0 = 0.972(10^{-3})M$		
$ H_2Q_0 = 1.031(10^{-2})M$			$ H_2Q_0 = 1.024(10^{-2})M$		
v (ml)	FEM (mV)	$-\ln(R)$	v (ml)	FEM (mV)	$-\ln(R)$
0.00	151.00	0.000	0.00	155.70	0.000
0.50	149.00	0.180	0.50	163.10	0.191
1.05	147.10	0.346	1.00	161.60	0.351
1.55	145.60	0.477	1.50	160.20	0.490
2.05	144.40	0.592	2.05	158.70	0.622
2.55	143.30	0.696	2.55	157.60	0.729
3.00	142.40	0.781	3.05	156.60	0.826
3.50	141.50	0.867	3.50	155.60	0.906
4.00	140.50	0.947	4.00	154.50	0.987
4.50	139.50	1.020	4.50	153.50	1.063
5.00	138.70	1.089	5.00	152.60	1.133
5.50	138.00	1.153	5.50	151.75	1.199
6.00	137.30	1.214	6.00	150.90	1.260

TABLE VII.
(CONTINUACION).

RUCN 5.1M

$|Q_{\omega}| \approx |H_2 Q_{\omega}| = 1.018(10^{-3})\omega$
 $|H_2 Q_{\omega}| = 1.011(10^{-2})\omega$

v (ml)	VPM (mV)	-ln(R)
0.55	178.50	0.198
1.05	176.60	0.348
1.50	175.50	0.467
2.00	174.10	0.585
2.50	173.00	0.689
3.05	171.80	0.793
3.50	171.10	0.871
4.00	170.00	0.951
4.50	168.25	1.025
6.00	166.90	1.219

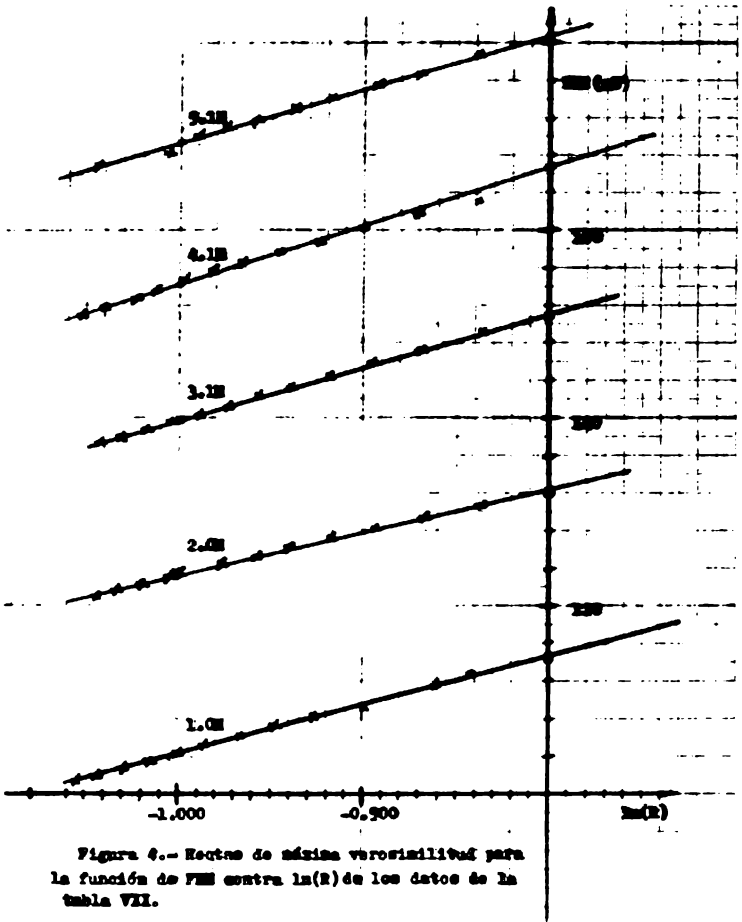


Figura 6.- Rectas de máxima verosimilitud para la función de FEM contra $\ln(R)$ de los datos de la tabla VII.

TABLA VIII.

Características de la recta de máxima verosimilitud de los datos mostrados en la tabla VII.

Molaridad NaCl	PHE_{I} (mV)	$C(T)$ (mV)	r^2
1.0	114.70	10.5	0.9993
2.0	130.30	9.2	0.9989
3.1	151.00	11.2	0.9996
4.1	165.70	11.5	0.9987
5.1	180.80	11.5	0.9968

PHE_{I} y $C(T)$ son la ordenada al origen y la pendiente, respectivamente, de las rectas presentadas en la figura 4v. r^2 es el coeficiente de correlación.

A pesar de los resultados obtenidos por Mateo, Ascanio y Brito en [11], los resultados presentados en la tabla VIII no permiten asegurar el cumplimiento de la ley de Nernst para el electrodo de $\text{Q}/\text{H}_2\text{Q}$ en disoluciones concentradas de HCl . Sin embargo, debe reconocerse que las posibilidades técnicas mencionadas en [11] son mayores a las que se tuvieron durante la elaboración de este trabajo.

b) La quinhidrona en disoluciones concentradas de HCl .

Los resultados experimentales obtenidos para la FEM entre $\text{Q}/\text{H}_2\text{Q}$ y $\text{AgCl}(s)/\text{Ag}(s)$ en disoluciones concentradas de HCl , según el montaje experimental de la figura 3 y al ir variando la concentración de H_2Q en el compartimiento derecho de la celda, se presenta en la tabla II. Con estos datos se obtuvieron las gráficas presentadas en la figura 5. Por último, haciendo un análisis de regresión lineal simple con estos datos [8, 9 y 10], se calcularon los valores mostrados en la tabla número I.

Ahora bien, se sabe que si se cumple la ley de Nernst en ambos -- electrodos, se tiene que:

$$FEM = FEM^0_{(\text{HCl})} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Q}(\text{HCl})}}{a_{\text{H}_2\text{Q}(\text{HCl})}} + \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^+(\text{HCl})} a_{\text{Cl}^-(\text{HCl})}) \dots 4$$

en donde se está tomando como estado estándar, la disolución acuosa de HCl en concentración molar C . Trabajando a 16°C , el valor del coeficiente de temperatura $[RT/(2F)]$, es de 12.4 mV . Como el coeficiente de temperatura es muy diferente de 12.4 mV , puede pensarse que en ella hay fenómenos que hacen que su comportamiento se desvíe del esperado por la ley de Nernst. Por tanto, se considerará por los valores mostrados en la tabla I, que la FEM medida sólo cumple la ley de Nernst con todo rigor, para las disoluciones de HCl 2.0N a 4.0N ; en tanto que lo hace -- aproximadamente para las disoluciones de HCl 1.0N y 4.7N .

Por otra parte, tomando como estado estándar el del agua pura se tiene :

TABLE IX.

Variación de la FEM de una celda al variar la relación de concentraciones de Q y H₂Q en disoluciones concentradas de HCl.

(Para esta tabla se tienen los mismos significados para v, [H₂Q₀], E, [Q₀] y [H₂Q₀] que en la tabla VII). Se trabajó a 16.0 ± 0.5°C.

HCl 1.0M			HCl 2.0M		
[Q ₀] = [H ₂ Q ₀] = 0.954(10 ⁻³)M			[Q ₀] = [H ₂ Q ₀] = 1.110(10 ⁻³)M		
[H ₂ Q ₀] = 1.013(10 ⁻²)M			[H ₂ Q ₀] = 0.993(10 ⁻²)M		
v (ml)	FEM (mV)	-ln(R)	v (ml)	FEM (mV)	-ln(R)
0.00	466.10	0.000	0.00	508.70	0.000
0.50	463.40	0.210	0.50	507.00	0.165
1.00	461.75	0.354	1.00	504.60	0.306
1.50	460.10	0.493	1.50	503.10	0.430
2.00	458.90	0.615	2.00	501.80	0.540
2.50	457.30	0.744	2.50	500.60	0.639
3.00	456.60	0.821	3.00	499.60	0.729
3.60	455.30	0.928	3.90	498.60	0.812
4.00	454.60	0.993	4.00	497.60	0.888
4.50	453.70	1.068	4.50	496.60	0.959
5.00	452.90	1.139	5.00	496.00	1.026
			5.50	495.10	1.088
			6.00	494.40	1.146

TABLA IX.
(CONTINUACION).

HCl 3.0N			HCl 4.0N		
$ Q_0 = H_2Q_0 = 1.266(10^{-3})M$			$ Q_0 = H_2Q_0 = 1.083(10^{-3})M$		
$ H_2Q_0 = 1.000(10^{-2})M$			$ H_2Q_0 = 1.032(10^{-2})M$		
v (ml)	FEM (mV)	-ln(R)	v (ml)	FEM (mV)	-ln(R)
0.00	540.60	0.000	0.00	566.10	0.000
0.50	538.60	0.147	0.50	563.70	0.174
1.00	537.10	0.275	1.00	562.10	0.323
1.50	535.60	0.388	1.50	560.60	0.492
2.00	534.50	0.490	2.00	559.10	0.566
2.50	533.25	0.582	2.50	557.90	0.669
3.10	532.00	0.683	3.00	556.70	0.762
3.50	531.20	0.745	3.50	555.60	0.847
4.00	530.40	0.817	4.00	554.60	0.926
4.50	529.60	0.884	4.50	553.60	0.998
5.00	528.60	0.948	5.00	552.70	1.066
5.55	528.00	1.013	5.50	551.90	1.130
6.00	527.40	1.063	6.00	551.10	1.189

TABLE IX.
(CONTINUATION).

HCl 4.7M			HCl 5.9M		
$ Q_{\text{a}} = H_2Q_{\text{a}} = 0.982(10^{-3})M$			$ Q_{\text{a}} = H_2Q_{\text{a}} = 1.229(10^{-3})M$		
$ H_2Q_{\text{a}} = 1.055(10^{-2})M$			$ H_2Q_{\text{a}} = 1.020(10^{-2})M$		
v (ml)	FEM (mV)	$-\ln(R)$	v(ml)	FEM (mV)	$-\ln(R)$
0.00	582.50	0.000	0.00	588.60	0.000
0.50	579.90	0.286	0.50	585.60	0.154
1.00	577.30	0.343	1.05	583.10	0.299
1.60	575.60	0.504	1.50	580.75	0.404
2.20	573.80	0.621	2.00	578.50	0.509
2.55	572.60	0.715	2.50	576.10	0.604
3.05	571.25	0.811	3.00	574.10	0.691
3.30	570.10	0.890	3.50	572.10	0.771
4.05	568.80	0.978	4.00	570.40	0.845
4.60	567.75	1.059	4.50	568.50	0.914
5.05	566.90	1.121	5.00	566.25	0.978
5.50	566.10	1.180	5.50	564.60	1.039
6.00	565.00	1.241	6.00	562.75	1.096

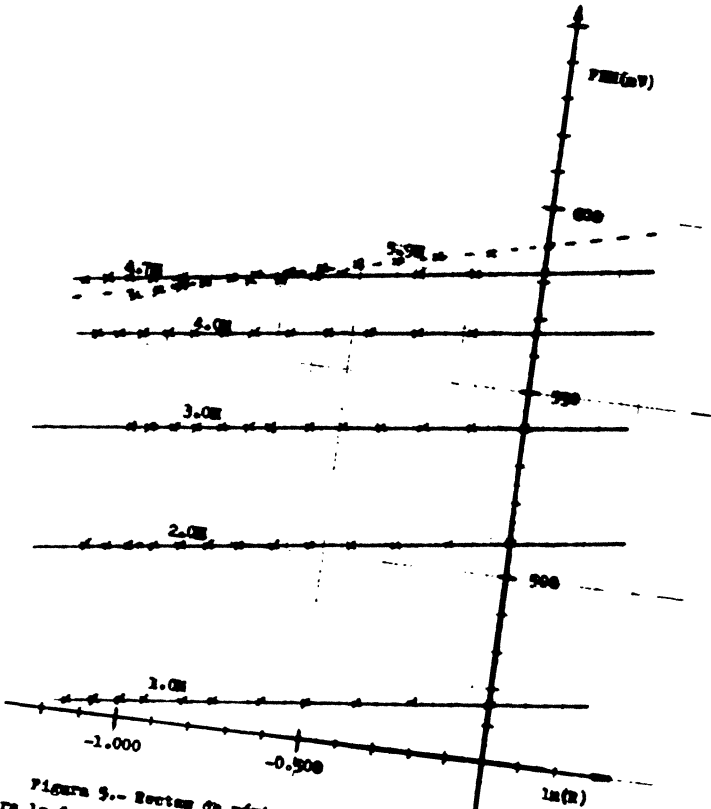


Figura 3.- Secciones de mínima varianza para la función de FEM contra $\ln(R)$ de los datos de la tabla II.

TABLA I.

Características de la recta de máxima verosimilitud de los datos mostrados en la tabla IX.

Molaridad HCl	FEM _I (mV)	C(T) (mV)	r ²
1.0	465.90	11.4	0.9994
2.0	508.70	12.5	0.9987
3.0	540.50	12.4	0.9997
4.0	566.10	12.5	0.9994
4.7	582.50	13.9	0.9997
5.9	589.80	23.6	0.9926

FEM_I y C(T) son la ordenada al origen y la pendiente, respectivamente, de las rectas presentadas en la figura 5. r² es el coeficiente de correlación.

TABLA II.

Valores de H₀(Cl) del ácido clorhídrico para diferentes concentraciones molares, mediante la relación H₀(Cl) = (477.2 - FEM_I)/28.557 + H₀(H).

Molaridad HCl	% en peso	H ₀ (H)	H ₀ (Cl)
1.0	3.525	-0.17	0.57
2.0	6.938	-0.67	-0.43
3.0	10.244	-0.92	-1.30
4.0	13.452	-1.39	-1.72
4.7	16.571	-1.74	-1.95

$$F_{EM} = F_{EM}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q(\text{H}_2\text{O})}{a_{\text{H}_2\text{O}} Q(\text{H}_2\text{O})} + \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^+}(\text{H}_2\text{O}) \cdot a_{\text{Cl}^-}(\text{H}_2\text{O})) \dots 5$$

Como para cada disolución el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico, se pueden igualar las ecuaciones (4) y (5), obteniéndose:

$$F_{EM}^{\circ}(\text{HCl}) = F_{EM}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\frac{\text{HCl}}{\text{H}_2\text{O}} Q}{\frac{\text{HCl}}{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{H}_2\text{O}} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\text{HCl}}{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{\text{HCl}}{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{Cl}^- \right) \dots 6$$

Acceptando que $\frac{\text{HCl}}{\text{H}_2\text{O}} Q \approx \frac{\text{HCl}}{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{H}_2\text{O}$ cuando $|Q| = |\text{H}_2\text{O}|$, dada la semejanza estructural entre Q y H_2O , y como por definición del estado estándar se tiene que:

$$F_{EM}^{\circ}(\text{HCl}) = F_{EM_I} - \frac{RT}{F} \ln (|\text{H}^+| \cdot |\text{Cl}^-|) \dots 7$$

y entonces

$$F_{EM_I} = F_{EM}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - \frac{2.303RT}{F} H_0(\text{H}) - \frac{2.303RT}{F} H_0(\text{Cl}) \dots 8$$

siendo F_{EM_I} el valor de F_{EM} para el cual $|Q| = |\text{H}_2\text{O}|$; $H_0(\text{H}) =$

$-\log \left(\frac{\text{HCl}}{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{\text{HCl}}{\text{H}_2\text{O}} \cdot |\text{H}^+| \right)$ la función de Hammet para el protón en el HCl; y

$H_0(\text{Cl}) = -\log \left(\frac{\text{HCl}}{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{\text{HCl}}{\text{H}_2\text{O}} \cdot |\text{Cl}^-| \right)$ la función de Hammet correspondiente para el ion cloruro en el ácido clorhídrico.

De la ecuación 8 se tiene:

$$H_0(\text{Cl}) = (F_{EM}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - F_{EM_I}) / (12.4(2.303)) - H_0(\text{H}) \dots 9$$

y con esta ecuación 9 y los valores reportados en la literatura de $H_0(\text{H})$ [7] y de $F_{EM}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})$ [4], pueden calcularse los valores presentados en la tabla II para la función $H_0(\text{Cl})$.

Estos valores de $H_0(\text{Cl})$ pueden emplearse para estimar los valores de pCl del ácido clorhídrico referidos al agua pura.

Estudio de intervalos de electroactividad de las disoluciones concentradas en HCl, NaCl y NH₄Cl en electrodos de Hg, C y Pt.

En la caracterización electroquímica de las disoluciones concentradas en ion cloruro, así como para cualquier otro disolvente, es muy importante el conocimiento de los intervalos de electroactividad, pues para poder estudiar por voltamperometría [12 y 13] cualquier sustancia es necesario saber si es electroactiva o no en el medio en que se trabaja.

a) Electrodo de Hg goteante (polarografía clásica).

Al hacer los polarogramas de las disoluciones concentradas en HCl, NaCl y NH₄Cl, para conocer los intervalos de electroactividad, se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla XII.

Los polarogramas fueron corridos, después de un burbujeo de N₂ de quince minutos y manteniendo el sistema bajo atmósfera inerte, con una velocidad de barrido de potencial de 0.3 voltios por minuto (V/m), con una sensibilidad de 0.100 microamperios por milímetro (µA/mm), con un tiempo de goteo de 5 segundos por gota (s/gota) y a una temperatura de 15°C.

En todos ellos se observó una intensidad de corriente eléctrica residual (o simplemente corriente residual) pequeña, lo que debe permitir el estudio de ondas polarográficas. Además, en el muro de oxidación se observó un fenómeno de pasivación [12].

Por las tendencias observadas en los resultados experimentales de la tabla XII, la información encontrada en la literatura [12 y 13] y la pasivación observada, es de esperar que el muro de oxidación sea producto de la reacción electroquímica:

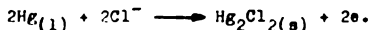


TABLA III.

Valores de potencial para los pares de oxidación y reducción de disoluciones concentradas de HCl , NaCl y NH_4Cl ; utilizando como electrodo indicador el de Hg goteante. Se trabajó a $16.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

Disolu ción	Molari dad	$E_{\text{ox}}(\text{V})$	$E_{\text{red}}(\text{V})$	$E'_{\text{ox}}(\text{V})$	$E'_{\text{red}}(\text{V})$	$\Delta E(\text{V})$
HCl	1.0	0.030	-1.090	0.019	-1.101	1.120
"	2.0	0.015	-1.095	-0.037	-1.107	1.070
"	3.0	0.000	-0.930	-0.078	-1.008	0.930
"	4.7	0.000	-0.840	-0.102	-0.942	0.840
"	5.9	0.015	-0.780	-0.118	-0.913	0.795
"	7.9	0.000	-0.750	-0.166	-0.916	0.750
"	9.8	0.000	-0.630	-	-	0.630
NaCl	1.0	0.030	-1.800	0.080	-1.750	1.830
"	2.0	0.015	-1.770	0.038	-1.747	1.785
"	3.1	0.000	-1.765	0.031	-1.734	1.765
"	4.1	0.000	-1.700	0.021	-1.679	1.700
"	5.1	0.000	-1.680	-	-	1.680
NH_4Cl	1.0	0.000	-1.710	0.037	-1.673	1.710
"	2.1	0.000	-1.740	0.024	-1.716	1.740
"	3.1	-0.015	-1.740	0.011	-1.714	1.755
"	3.7	-0.015	-1.740	0.003	-1.722	1.755
"	4.4	-0.030	-1.710	-0.021	-1.701	1.680

(Los valores de E_{ox} y E_{red} están referidos al electrodo de $\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}$ sumergido directamente en cada una de las disoluciones; en tanto que los valores de E'_{ox} y E'_{red} lo están al electrodo de $\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}$ saturado con KCl sumergido en una disolución diluida, tal como se describe en la figura 1, y utilizando los valores de la tabla IV).

Por otra parte, de estos mismos resultados experimentales y a partir de la misma literatura puede esperarse que en el muro de reducción esté presente la reacción electroquímica:



b) Electrodo de carbón vítreo giratorio.

Al hacer los voltamperogramas de las disoluciones concentradas - en HCl, NaCl y NH_4Cl sobre este electrodo, para conocer los intervalos de electroactividad, se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla XIII.

Los voltamperogramas fueron corridos, después de un burbujeo de H_2 de quince minutos y manteniendo el sistema bajo atmósfera inerte, con una velocidad de barrido de potencial de 0.2 V/m, con una sensibilidad de 0.100 $\mu A/cm$, con una velocidad de barrido de 1750 revoluciones por minuto (rpm) y a una temperatura de 15°C.

En este caso se observó que es necesario lijar el electrodo cada vez que se usa una nueva disolución para obtener una respuesta adecuada; además, las curvas obtenidas sólo son reproducibles a partir del segundo barrido de potencial. Por otra parte, en la zona de reducción del voltamperograma aparece una onda que tiende a desaparecer a medida que se aumenta la concentración de HCl, NaCl y NH_4Cl . Además, cabe señalar que el muro de reducción se encuentra en potenciales mayores que en los polarogramas correspondientes. En la zona de oxidación se observó una corriente residual mayor que en los polarogramas, pero lo suficientemente pequeña como para permitir el estudio de sustancias electroactivas. Por último, cabe señalar que el muro de oxidación se encuentra en valores mucho más positivos que en sus correspondientes polarogramas.

Por las tendencias observadas en los resultados experimentales - de la tabla XIII, la información encontrada en la literatura [12 y 13]

TABLA XIII.

Valores de potencial para los pares de oxidación y reducción de disoluciones concentradas de HCl, NaCl y NH_4Cl ; utilizando como electrodo indicador el de carbón vítreo giratorio. Se trabajó a $16.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

Disolución	Molaridad	$E_{\text{ox}}(\text{V})$	$E_{\text{red}}(\text{V})$	$E_{\text{ox}}^{\circ}(\text{V})$	$E_{\text{red}}^{\circ}(\text{V})$	$\Delta E(\text{V})$
HCl	1.0	1.020	-0.720	1.009	-0.731	1.740
"	2.0	-	-	-	-	-
"	3.0	1.040	-0.600	0.988	-0.652	1.640
"	4.7	1.100	-0.500	1.022	-0.578	1.600
"	5.9	1.060	-0.500	0.927	-0.633	1.560
"	7.9	1.080	-0.400	0.914	-0.566	1.480
"	9.8	1.080	-0.340	-	-	1.420
NaCl	1.0	1.050	-1.260	1.100	-1.210	2.310
"	2.0	1.020	-1.350	1.043	-1.327	2.370
"	3.1	1.020	-1.365	1.051	-1.334	2.385
"	4.1	1.020	-1.350	1.041	-1.329	2.370
"	5.1	1.050	-1.260	-	-	2.310
NH_4Cl	1.0	0.950	-1.230	0.987	-1.193	2.180
"	2.1	1.020	-1.220	1.044	-1.196	2.240
"	3.1	0.990	-1.200	1.016	-1.174	2.190
"	3.7	1.020	-1.200	1.038	-1.182	2.220
"	4.4	1.020	-1.200	1.029	-1.191	2.220

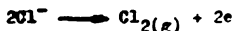
(Los valores de E_{ox} y E_{red} están referidos al electrodo de $\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}$ sumergido directamente en cada una de las disoluciones; en tanto que los valores de E_{ox}° y E_{red}° lo están al electrodo de $\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}$ saturado con HCl sumergido en una disolución diluida, tal como se describe en la figura 1, g utilizando los valores de la tabla IV).

y las características de los voltamperogramas señaladas en el párrafo anterior, es de esperar que en el muro de reducción tome parte la reacción electroquímica:



Esta reacción también podría explicar la aparición de una onda cinética de adsorción de hidrógeno [12 y 13] en la zona de reducción.

Por otra parte, de los mismos resultados y a partir de la misma literatura, puede esperarse que la reacción



dé lugar al muro de oxidación.

c) Electrodo de platino giratorio.

Al hacer los voltamperogramas de las disoluciones concentradas en HCl y NH_4Cl sobre este electrodo, se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla XIV.

Los voltamperogramas fueron corridos con, después de un burbujeo de N_2 de quince minutos y manteniendo el sistema bajo atmósfera inerte, con una velocidad de barrido de potencial de 0.2 V/s, con una sensibilidad de 0.100 $\mu A/mm$, con una velocidad de giro de 1250 rpm y a una temperatura de 20°C.

En este caso se observaron las mismas características en reducción señaladas para el electrodo de carbón vítreo, sólo que a valores de potencial un poco mayores. Por otra parte, en oxidación se observó una corriente residual grande que aumenta al aumentar el potencial del electrodo, por lo que parece que no es posible el estudio de ondas sobre el mismo. En este caso el muro de oxidación tiene aproximadamente el mismo potencial que en carbón vítreo para disoluciones corres—

TABLA XIV.

Valores de potenciales para los pares de oxidación y de reducción de disoluciones concentradas de HCl y NH_4Cl ; utilizando como electrodo indicador el de platino giratorio. Se trabajó a $20.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

Disolución	Molaridad	$E_{\text{ox}}(\text{V})$	$E_{\text{red}}(\text{V})$	$E'_{\text{ox}}(\text{V})$	$E'_{\text{red}}(\text{V})$	$\Delta E(\text{V})$
HCl	1.0	1.060	-0.250	1.049	-0.261	1.310
"	3.0	1.060	-0.130	0.982	-0.208	1.190
"	4.7	1.060	-0.120	0.958	-0.222	1.180
"	5.9	1.080	-0.090	0.947	-0.223	1.170
"	7.9	1.080	-0.020	0.914	-0.186	1.100
"	9.8	1.100	0.030	-	-	1.070
NH_4Cl	1.0	1.080	-0.700	1.117	-0.663	1.780
"	2.1	1.080	-0.650	1.104	-0.626	1.710
"	3.1	1.060	-0.630	1.086	-0.604	1.690
"	3.7	1.060	-0.650	1.078	-0.632	1.710
"	4.4	1.060	-0.650	1.069	-0.641	1.710

(Los valores de E_{ox} y E_{red} están referidos al electrodo de $\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})$ sumergido directamente en cada una de las disoluciones; en tanto que los valores de E'_{ox} y E'_{red} lo están al electrodo de $\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{w})$ saturado con KCl sumergido en una disolución diluida, tal como se describe en la figura 1, y utilizando los valores de la tabla IV).

TABLA IV.

Valores de potenciales para los pares de oxidación y de reducción de disoluciones concentradas de NH_4Cl y NH_4Cl ; utilizando como electrodo indicador el de platino giratorio. Se trabajó a $20.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

Disolución	Molaridad	$E_{\text{ox}}(\text{V})$	$E_{\text{red}}(\text{V})$	$E'_{\text{ox}}(\text{V})$	$E'_{\text{red}}(\text{V})$	$\Delta E(\text{V})$
NH_4Cl	1.0	1.060	-0.250	1.049	-0.261	1.310
"	3.0	1.060	-0.130	0.982	-0.208	1.190
"	4.7	1.060	-0.120	0.958	-0.222	1.180
"	5.9	1.080	-0.090	0.947	-0.223	1.170
"	7.9	1.080	-0.020	0.914	-0.186	1.100
"	9.8	1.100	0.030	-	-	1.070
NH_4Cl	1.0	1.080	-0.700	1.117	-0.663	1.780
"	2.1	1.080	-0.650	1.104	-0.626	1.710
"	3.1	1.060	-0.630	1.086	-0.604	1.690
"	3.7	1.060	-0.650	1.078	-0.632	1.710
"	4.4	1.060	-0.650	1.069	-0.641	1.710

(Los valores de E_{ox} y E_{red} están referidos al electrodo de $\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})$ sumergido directamente en cada una de las disoluciones; en tanto que los valores de E'_{ox} y E'_{red} lo están al electrodo de $\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})$ saturado con KCl sumergido en una disolución diluida, tal como se describe en la figura 1, y utilizando los valores de la tabla IV).

pendientes.

Por las tendencias observadas en los resultados de la tabla XIV, la información encontrada en la literatura [12 y 13] y las características de los voltamperogramas señaladas en el párrafo anterior, es de esperar que el muro de reducción sea ocasionado por la reacción electroquímica:



También en este caso esta reacción podría explicar la aparición de una onda cinética de adsorción de H_2 en la zona de reducción.

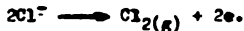
Por otra parte, los mismos resultados y según la misma literatura, es de esperarse que la corriente residual en la zona de oxidación pueda verse afectada por las reacciones electroquímicas:



y



Por último, es probable que el muro de oxidación también esté ocasionado por la reacción:



Para mostrar más claramente como cambian los intervalos de electroactividad en las disoluciones concentradas de HCl , $NaCl$ y NH_4Cl se presenta el esquema de la figura 6.

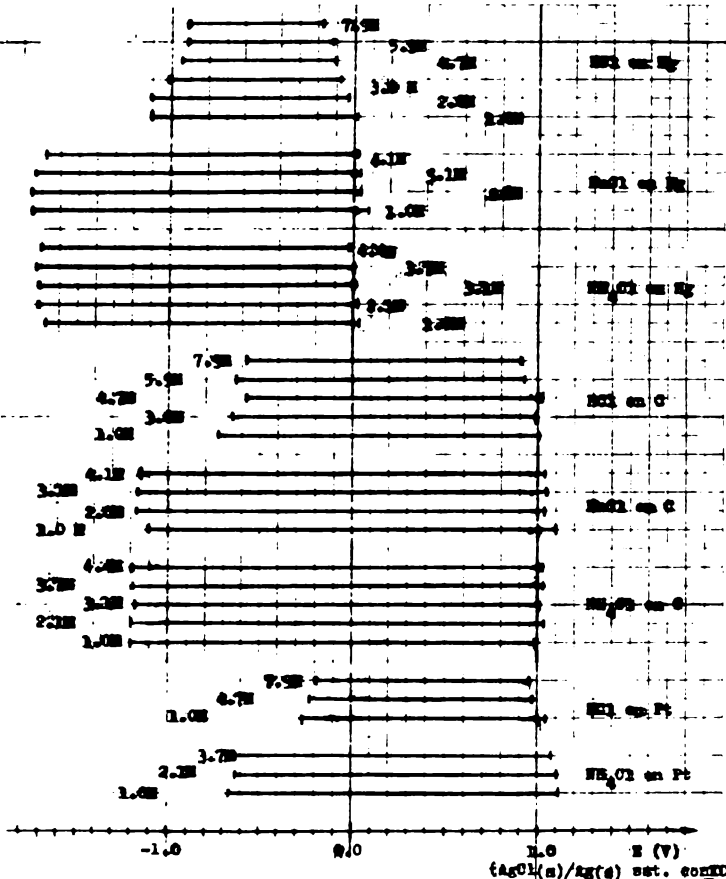


Figura 6.- Esquema demostrativo del comportamiento del intervalo de electroactividad de las disoluciones de HCl, NaCl y NH₄Cl en diferentes electrodos y para diferentes concentraciones.

REFERENCIAS DEL CAPITULO II.

- 1.- Carmody, W. R. J. Am. Chem. Soc. 51, 2901, (1929).
- 2.- Ibid. 54, 169, (1932).
- 3.- Brown, A. S. Ibid. 56, 646, (1934).
- 4.- Weast, R. C. "Handbook of Chemistry and Physics". 55th. ed. (W. A. CRC Press. 1974).
- 5.- Castellan, G. W. "Physical Chemistry". 2nd. ed. (USA. McGraw-Hill con Wesley. 1973) p. 413 ss. World Student Series.
- 6.- Fried, V.; Hasek, H. P. & Blukis, U. "Physical Chemistry". (USA. Macmillan Pub. Co. 1977) p. 907.
- 7.- Charlot, G. "Cours de Chimie Analytique Générale". (France. Masson et Cie. 1967).
- 8.- Kreyssig, E. "Introducción a la Estadística Matemática". - (México, D. F. Limusa. 1976).
- 9.- Hogg, R. V. & Tanis, E. A. "Probability and statistical inference". (USA. Macmillan Pub. Co. 1977).
- 10.- Spiridonov, V. P. y Lopatkin, A. A. "Tratamiento matemático de datos fisicoquímicos". (URSS. MIR. 1973).
- 11.- Mateo, S.; Ascanio, J. y Brito, P. "Uso simultáneo de la quinidrona como despolarizador y electrodo de medida". An. Quim. [3], 295, (1968).
- 12.- Charlot, G.; Badoz-Lambling, J. y Trémillon, B. "Las reacciones electroquímicas" (España, Toray-Masson. 1969).
- 13.- Almagro, V. "Polarografía". (España. Alhambra. 1971).
- 14.- Coussement, P.; Hellin, M. & Torck, B. C. A. 59: 415 g.

CONCLUSIONES.

De todo lo expuesto en las páginas anteriores pueden obtenerse las siguientes conclusiones:

1.- Las disoluciones acuosas concentradas pueden ser estudiadas, con todo rigor, como disolventes diferentes al agua pura mediante la elección de estados estándares diferentes al del agua pura. Esta elección puede ser aún más conveniente en muchos estudios.

2.- Se demostró que el electrodo de $\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}$ puede utilizarse como electrodo de referencia aun en las disoluciones acuosas concentradas de HCl , NaCl y NH_4Cl , si la medición no se prolonga demasiado. Además puede prepararse fácilmente por el método de Brown - (ver el capítulo II) en forma reproducible.

3.- Se demostró que el electrodo de $\text{O}_{(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{Pt}_{(s)}$ puede utilizarse como referencia en las disoluciones acuosas concentradas de HCl en el intervalo de concentraciones de 1.0N a 6.0N. En las disoluciones de NaCl también puede utilizarse con este mismo fin aunque no haya podido demostrarse que el sistema cumple con la ley de Nernst.

4.- La función $H_0(\text{Cl})$ toma valores negativos en disoluciones concentradas de HCl , lo que indica que el ion cloruro está poco solvatado y, por tanto, su reactividad es grande desde el punto de vista termodinámico.

5.- Es posible obtener la función $H_0(\text{Cl})$ mediante medidas potenciales. Por tanto, si se calcula experimentalmente la función $H_0(\text{H})$ para disoluciones concentradas de NaCl y NH_4Cl , por ejemplo, podrá obtenerse la función $H_0(\text{Cl})$ correspondiente. Se espera que $H_0(\text{Cl})$ sea mayor en NaCl y NH_4Cl que en HCl , para disoluciones correspon-

CONCLUSIONES.

De todo lo expuesto en las páginas anteriores pueden obtenerse las siguientes conclusiones:

1.- Las disoluciones acuosas concentradas pueden ser estudiadas, con todo rigor, como disolventes diferentes al agua pura mediante la elección de estados estándares diferentes al del agua pura. Esta elección puede ser aún más conveniente en muchos estudios.

2.- Se demostró que el electrodo de $\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}$ puede utilizarse como electrodo de referencia aun en las disoluciones acuosas concentradas de HCl , NaCl y NH_4Cl , si la medición no se prolonga demasiado. Además puede prepararse fácilmente por el método de Breva - (ver el capítulo II) en forma reproducible.

3.- Se demostró que el electrodo de $\text{Q}_{(s)}/\text{H}_2\text{Q}_{(s)}/\text{Pt}_{(s)}$ puede utilizarse como referencia en las disoluciones acuosas concentradas de HCl en el intervalo de concentraciones de 1.0N a 6.0N. En las disoluciones de NaCl también puede utilizarse con este mismo fin aunque no haya podido demostrarse que el sistema cumple con la ley de Nernst.

4.- La función $H_0(\text{Cl})$ toma valores negativos en disoluciones concentradas de HCl , lo que indica que el ion cloruro está poco solvatado y, por tanto, su reactividad es grande desde el punto de vista termodinámico.

5.- Es posible obtener la función $H_0(\text{Cl})$ mediante medidas potenciales. Por tanto, si se calcula experimentalmente la función $H_0(\text{H})$ para disoluciones concentradas de NaCl y NH_4Cl , por ejemplo, podrá obtenerse la función $H_0(\text{Cl})$ correspondiente. Se espera que $H_0(\text{Cl})$ sea mayor en NaCl y NH_4Cl que en HCl , para disoluciones correspon-

dientes.

6.- Los intervalos de electroactividad en las disoluciones de RCl tienden a acortarse conforme aumenta la concentración. Este efecto es menor para las disoluciones de NaCl y NH_4Cl ; es más, los intervalos de electroactividad para las disoluciones de NaCl y NH_4Cl son mayores que sus correspondientes de RCl y sus curvas están colocadas muy cerca. Ahora bien, si se desea estudiar sistemas electroquímicos muy reductores, conviene estudiar las reacciones de reducción sobre un electrodo de Hg ; por otra parte, si lo que se desea es estudiar sistemas más bien oxidantes, conviene estudiar las reacciones de oxidación sobre un electrodo de carbón vítreo giratorio. Para obtener conclusiones acerca del electrodo de platino giratorio, serían necesarias más pruebas en condiciones más adecuadas pero parece que no podrá utilizarse debido a las grandes concentraciones de cloruro en que se trabaja, lo cual favorece las reacciones de oxidación del platino y puede afectar mucho el comportamiento del electrodo.

MATERIAL Y EQUIPO UTILIZADOS.

- Material de vidrio Pyrex.
- Potenciómetro Corning modelo 12.
- Electrodo de plata-cloruro de plata Corning saturado con KCl.
- Calombímetro Tacussel.
- Polarógrafo Sargent-Welch modelo XVI.
- Motor para electrodo Cafrane tipe R.Z.R.164.
- Electrodo giratorio de carbón vítreo Tacussel.
- Tubo capilar para polarografía clásica Tacussel.
- Electrodo giratorio de platino pulido (sin marca).
- Celda "H" Sargent-Welch.

REACTIVOS UTILIZADOS.

REACTIVO	FUERZA	MARCA
NaCl	R. A.	Merck
H₂Cl	R. A.	J. T. Baker
HCl	97.6%	J. T. Baker
Quinidrona	R. A.	Merck
Na₂HPO₄	R. A.	J. T. Baker
NaH₂PO₄ · H₂O	R. A.	J. T. Baker
Hg tridestilado	99.999%	Productores de mercurio
H₂		AGA
p-benzohidroqui nona	R. A.	J. T. Baker
Agua destilada		