

6
29'



*Universidad Nacional Autónoma
de México*

Facultad de Química

**" DETERMINACION DE LA ENERGIA LIBRE DE
TRANSFERENCIA DEL SULFATO DE COBRE AL
PASAR DE AGUA A UNA MEZCLA DE
ACETONA - AGUA "**

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

IRMA CAHERO CORNEJO



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

México, D. F.

1989



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 está 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.

Lista de Símbolos

\bar{a}	diámetro medio iónico
a	actividad de las especies
a_{\pm}	actividad media iónica
Å	angstrom 1×10^{-8} cm
A^*	constante de Debye-Hückel
B^*	constante de Debye-Hückel
c	concentración g/l de solución
D^*	constante dieléctrica
E°	potencial estandar
\bar{e}	carga eléctrica
F	constante de Faraday
f	fugacidad
f°	fugacidad en su estado tipo
G	energía libre de Gibbs
G°	energía libre estandar de Gibbs
H	entalpía
I	fuerza iónica
i	factor isotónico de Van't Hoff
K	constante de equilibrio
L	solubilidad
\ln	logaritmo natural
\log	logaritmo en base 10
M	peso molecular
m	concentración en g mol/kg de disolvente

N	No. de Avogadro
n	número de moles
P	presión
q	calor
R	constante de los gases
r	radio iónico
S	entropía
T	temperatura °K
t	número de transferencia
v	número de iones en los cuales una molécula se disocia
w	trabajo
z_+	carga del anión
z_-	carga del catión
α	grado de disociación
γ	coeficiente de actividad
$\bar{\gamma}$	coeficiente de actividad medio iónico
ψ	potencial interno eléctrico de una fase
μ	potencial químico
$\bar{\mu}$	potencial electroquímico
\mathcal{E}	trabajo eléctrico en una celda

I N D I C E

	Página
Introducción	
Capítulo I	
Termodinámica de soluciones.	1
Relación entre ΔG y el ϕ Eléctrico en una celda.	5
Capítulo II	
Termodinámica de soluciones de elec trolíftos.	7
Interacción ión-dipolo en soluciones de electrolíftos.	13
Interacción ión-ión en soluciones de electrolíftos.	16
Capítulo III	
Termodinámica electroquímica.	26
Potencial electroquímico.	32
Capítulo IV	
Celdas electroquímicas.	37
Clasificación de los electrodos.	39
Clasificación de celdas electroquími cas.	
Capítulo V	
Parte experimental.	47
Capítulo VI.	
Resultados.	63

	Página
Capítulo VII	
Análisis de resultados.	85
Conclusiones.	87
Apéndice A	90
Apéndice B	95
Apéndice C	96
Apéndice D	98
Bibliografía.	99

I N D I C E

Tablas y Figuras

	Página
Capítulo II	
Figura 1. Celda electrolítica	8
Figura 2. Solvatación del NaCl	14
Figura 3. Gráfica del coeficiente - de actividad de un electrolito y un no electrolito.	21
Tabla 1. Valores de coeficientes de actividad medios para una solución de NaCl.	23
Figura 4. Variación del coeficiente de actividad medio vs. fuerza iónica de una solución de NaCl.	24
Capítulo III	
Tabla 1. Valores de ΔG_{tr}° del HCl -- acuoso en mezclas de agua-metanol -- agua-dioxano.	30
Capítulo V	
Tabla 1. Constantes dieléctricas a di- ferentes concentraciones de agua-ace- tona.	48
Tabla 2 y 3. Matriz de experimentos.	49
Figura 1. Calibración de la media cel- da.	52
Figura 2. Electrodo de Hidrógeno	53
Figura 3. Electrodo de Hg_2SO_4 .	54
Figura 4. Instalación del equipo uti- lizado.	55

Figura 5. Conexión eléctrica.	57
Figura 6. Celdas electroquímicas A y B.	58
Figura 7. Esquema de toda la instalación eléctrica.	59
Figura 8. Esquema de la conexión eléctrica.	61

Capítulo VI

Tabla 1. Valores obtenidos de Fem's para el sistema electroquímico A.	63
Tabla 2. Valores obtenidos de Fem's para el sistema electroquímico B.	63
Tabla 3. Potencial estandar en función de molalidades en mezclas de acetona-agua a diferentes temperaturas.	66
Tabla 4. Potencial estandar en función de fracciones molares de soluto a diferentes temperaturas en mezclas de acetona-agua.	67
Tabla 5. Coeficientes de actividad en sistemas acuoso y mezclas de acetona-agua a diferentes temperaturas.	67
Tabla 6. Cantidades termodinámicas de transferencia del CuSO_4 del sistema acuoso a mezclas de acetona-agua a 25°C.	70
Gráficas $D_m^{E^o}$ vs. I	71
Gráficas $-\log \gamma_{\pm}$ vs. \sqrt{I}	78

Capítulo VII

Tabla 1. $\Delta_{tr}G^o$ (el.) a diferentes concentraciones de acetona-agua y a diferentes temperaturas.	85
Tabla 2. $\Delta_{tr}G^o$ (no el.) a diferentes concentraciones de acetona-agua y a diferentes temperaturas.	86

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

Los fenómenos químicos, desde tiempos remotos, han sido objeto de investigación, por lo que se ha logrado crear - criterios que explican el porqué de éstos. Algunas de las in quietudes actuales se han dirigido al estudio del comporta- miento de soluciones de sales que al disolverse tanto, en -- agua como en sus mezclas con distintos disolventes, presentan diferentes caracterfsticas en cuanto a sus propiedades termo dinámicas.

Recientemente [23,25,26], se han venido estudiando las propiedades termodinámicas de algunos electrolitos en base al cobre en disolventes como: etilénglicol, propilénglicol, agua -etilénglicol, metanol-agua, etc. Sin embargo la bibliograffa nos muestra que muy pocos trabajos se han realizado en cuanto a la determinación de las propiedades termodinámicas de elec- troлитos 2:2 en agua y mezclas de disolventes.

Basándose en el hecho de que al mezclarse 2 sustancias, o más, se pueden obtener las propiedades termodinámicas de éstas si se conocen las propiedades de los constituyentes pu ros, es posible obtener los valores de ΔG , ΔH , Y ΔS tan- to para soluciones electrolíticas como para soluciones no -- electrolfticas.

El objetivo de la presente, es la determinación de la FEM de un electrolito 2:2, concretamente CuSO_4 , al disolverlo en agua y en mezclas de agua-acetona a diferentes concentraciones y temperaturas.

En base a los datos de FEM obtenidos y estandarizados, se calcularon las energías libres de Gibbs de transferencia, haciendo una separación de éstas en dos contribuciones:

- a) La parte no electrostática.
- b) La parte electrostática.

A partir de esta separación, se analiza el comportamiento de los sistemas termodinámicos estudiados.

Las energías libres de transferencia en disolventes no acuosos determinan grandes cambios en las velocidades de reacción, en las solubilidades, en los potenciales redox, en las constantes de estabilidad y en los coeficientes de distribución de los sistemas termodinámicos.

Todos estos conceptos han cobrado una importancia fundamental en los sistemas termodinámicos en el desarrollo tecnológico actual[1], ya que las aplicaciones que se han inferido de éstos, han logrado avances en los procesos de extracción de metales importantes, por citar uno de ellos. Sin embargo, es conveniente mencionar el amplio desarrollo de trabajos de investigación de procesos biológicos en los que participan mezclas de disolventes y en una gran canti-

dad de ellos, el cobre.

Si queremos comprender la alta complejidad de la química de las soluciones acuosas y el carácter único del agua, necesitamos entender primero la química de muchas soluciones no acuosas sencillas [1-11].

C A P I T U L O I

Termodinámica de Soluciones

Las soluciones son sustancias que se mezclan íntimamente de tal manera que el resultado es únicamente una sola fase.

Desde el punto de vista de estado de agregación, --- las soluciones pueden ser: sólidas, líquidas y gaseosas; y de componentes pueden ser: binarias cuando están compuestas por dos constituyentes, ternarias por 3, cuaternarias por 4, etc.

Todos los estudios realizados en el campo de las soluciones, indican que existe una dependencia bien definida entre la naturaleza del soluto, del disolvente, de la temperatura, y de la presión; en este sentido la determinación del comportamiento de una solución resulta un problema complejo.

Intrínsecamente la termodinámica no considera el --- tiempo de transformación de un proceso, ya que su único interés se centra en los estados iniciales y finales del sistema, sin tomar en cuenta absolutamente la velocidad con que tal cambio se produce; lo importante en todo caso es la espontaneidad de las transformaciones fisicoquímicas.

Las propiedades termodinámicas de las soluciones son descritas por las siguientes ecuaciones:

$$G = \bar{g}_1 n_1 + \bar{g}_2 n_2 + \dots + \dots (1)$$

Para la Entropía y la Entalpía total de una solución en forma semejante:

$$S = \bar{S}_1 n_1 + \bar{S}_2 n_2 + \dots + \dots \quad (2)$$

$$H = \bar{H}_1 n_1 + \bar{H}_2 n_2 + \dots + \dots \quad (3)$$

Donde \bar{G}_1, \bar{G}_2 = Energía libre molar de Gibbs para cada componente.

\bar{S}_1, \bar{S}_2 = Entropía molar para cada componente.

\bar{H}_1, \bar{H}_2 = Entalpía molar para cada componente.

n_1, n_2 = No. de moles de cada componente.

Generalmente las ecuaciones termodinámicas obtenidas para sistemas ideales (apéndice A) no se pueden aplicar al caso de sistemas reales ya que en estos últimos, los cambios de Energía Libre no son reproducibles por ecuaciones aplicadas a sistemas ideales, sino por relaciones más complicadas.

G. N. Lewis logró introducir dos cantidades termodinámicas que anteriormente no se habían considerado, y así corregir las simples ecuaciones de Energía Libre para sistemas ideales; la fugacidad y la actividad.

Para comprender mejor estos conceptos, consideremos un sistema compuesto de agua y su vapor. A temperatura constante, existe una presión de vapor de agua bien definida sobre el líquido, que proviene de la fase líquida y representa una tendencia de éste a pasar a la fase vapor y a su vez el vapor tiende a escapar por condensación hacia la fase líquida.

Cuando estas tendencias de escape se igualan, el sistema se equilibra, por lo que la tendencia al escape es la misma en todas las partes de éste.

Esta tendencia puede ser medida por una cantidad f - Llamada fugacidad, que está relacionada con la Energía - Libre molar definida en los siguientes términos:

$$G = RT \ln f + B \quad . \quad . \quad (4)$$

donde B es una función de estado que depende sólo de la temperatura y la naturaleza de la sustancia.

Como la constante B no puede ser evaluada ya que no conocemos los valores absolutos de la energía libre de - Gibbs, hubo de referirse todas las mediciones de una sustancia a un punto de referencia.

Si designamos a G° como energía libre y f° a la fugacidad en un estado tipo, entonces:

$$G^\circ = RT \ln f^\circ + B \quad . \quad . \quad (5)$$

luego

$$G - G^\circ = RT \ln \frac{f}{f^\circ} \quad . \quad . \quad (6)$$

con lo que podemos escribir

$$\frac{f}{f^\circ} = \alpha \quad . \quad . \quad (7)$$

Entonces la ecuación (6) quedará descrita por:

$$G = G^\circ + RT \ln \alpha \quad . \quad . \quad (8)$$

La actividad es la concentración efectiva de una especie. En soluciones, la actividad es igual a la concentración multiplicada por un factor que es denominado coeficiente de actividad, el cual por lo general, para soluciones diluidas se acerca a la unidad.

Para cada uno de los constituyentes de una solución, la energía libre molar parcial se puede escribir:

$$\bar{G}_i = G^\circ_i + RT \ln a_i \quad . \quad . \quad (9)$$

La diferencia de energía libre por mol, escrita en términos de la ecuación (8), correspondiendo al paso de una energía libre G_1 y su actividad a_1 a otra energía libre G_2 y su actividad a_2 se puede escribir:

$$\Delta g = G_2 - G_1 = (G^\circ + RT \ln a_2) - (G^\circ + RT \ln a_1) \quad . \quad . \quad (10)$$

$$\Delta g = RT \ln \frac{a_2}{a_1} \quad . \quad . \quad (11)$$

y para n moles

$$\Delta G = nRT \ln \frac{a_2}{a_1} \quad . \quad . \quad (12)$$

Cuando se realiza el proceso de disolución siguiente:



el cambio para la energía libre de Gibbs, la entalpía y la entropía vienen dadas por las siguientes expresiones:

$$\Delta_m G = n_1 (\bar{G}_1 - G^\circ_1) + (\bar{G}_2 - G^\circ_2) n_2 \quad . \quad . \quad (13)$$

$$\Delta_m H = n_1 (\bar{H}_1 - H^\circ_1) + (\bar{H}_2 - H^\circ_2) n_2 \quad . \quad . \quad (14)$$

$$\Delta_m S = n_1 (\bar{S}_1 - S^\circ_1) + (\bar{S}_2 - S^\circ_2) n_2 \quad . \quad . \quad (15)$$

Habiendo una relación entre estas tres cantidades a una determinada temperatura.

$$\Delta_m G = \Delta_m H - T \Delta_m S \quad . \quad . \quad (16)$$

Cuando se trata de celdas electroquímicas, y aún de los electrodos simples, los potenciales están determinados no solo por la naturaleza de los constituyentes electródicos sino también por la temperatura y las actividades de las soluciones empleadas, la dependencia de las fuerzas electromotrices de las últimas variables mencionadas se deduce termodinámicamente.

En una reacción cualquiera tal como:



El cambio de la energía libre G , está dada por la siguiente ecuación :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_c^c a_d^d}{a_A^a a_B^b} \quad . \quad . \quad (17)$$

Las actividades en el numerador son las actividades de los productos y los del denominador, de los reactivos; ΔG° es el cambio que acompaña a la reacción cuando las actividades de los productos y reactivos son iguales a la unidad.

Relación entre la ΔG y el \mathcal{E} Eléctrico en una celda.

El método electroquímico es empleado ampliamente para investigar las propiedades termodinámicas en la mayoría de los procesos químicos con relativa sencillez, así como para calcular circuitos electroquímicos en equilibrio.

$$\Delta G = -nFE \quad . \quad . \quad (18)$$

Si definimos E° como :

$$G^\circ = - nFE^\circ \quad . \quad . \quad (19)$$

sustituyendo (18) y (19) en la ecuación (17)

$$- nFE = nFE^\circ + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad . \quad . \quad (20)$$

$$E = E^\circ - RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad . \quad . \quad (21)$$

La ecuación de Gibbs-Helmholtz si la aplicamos a circuitos electroquímicos nos producirá algunas consecuencias importantes.

La ecuación de Gibbs-Helmholtz, la podemos escribir:

$$\Delta G = \Delta H + Td (\Delta G)/dT \quad . \quad . \quad (22)$$

y como $d(\Delta G)/dT = -\Delta S$. . . (23)

y por definición : $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$. . . (24)

en donde ΔH representa el efecto térmico de la reacción química si es irreversible en condiciones de volumen constante. La ΔS caracteriza la variación de la entropía durante el transcurso de la reacción química.

Tendremos en consecuencia que :

$$S = nF \frac{dE}{dT} \quad . \quad . \quad (25)$$

y $H = (T \frac{dE}{dT} - E) nF$. . . (26)

C A P I T U L O I I

Termodinámica de Soluciones de electrolitos.

El desarrollo de la electroquímica ha sido altamente favorecida por un gran avance de la termodinámica que es el estudio del calor y su relación a otras formas de energía.

Un sistema termodinámico puede ser cualquier porción arbitraria de materia o espacio. Puede ser, o un volumen de gas, una celda galvánica, etc.

Cuando el calor interviene en un sistema termodinámico puede tener 2 funciones:

1. Puede causar el sistema trabajo externo
2. Aumentar el total de energía del sistema

$$\Delta E = E_B - E_A = q - w \quad . \quad . \quad (1)$$

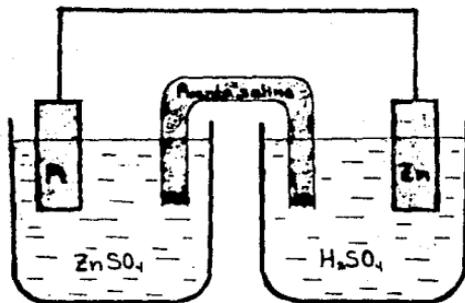
q es el calor absorbido por el sistema, ΔE es el incremento total de energía siendo la diferencia entre el final E_B e inicial E_A ; w es el trabajo externo.

Para cambios diferenciales se puede escribir de la siguiente manera:

$$dE = \delta q - \delta w \quad . \quad . \quad (2)$$

Un ejemplo hará más clara las diferencias termodinámicas relacionadas con las celdas galvánicas.

fig. 1



En la fig. 1 se muestra una pieza de zinc colocada en una solución conteniendo H_2SO_4 y $ZnSO_4$, el otro electrodo puede ser un metal conductor químicamente inerte tal como el platino.

Si los dos electrodos son conectados eléctricamente, -- tendrá lugar la siguiente reacción.



Con la energía eléctrica pasando a través del alambre -- conectado a los dos electrodos, puede hacerse el trabajo -- que será designado como w_e . La diferencia ΔE será igual a E_B de los productos, menos E_A de las sustancias reactivas, w' es el trabajo realizado por la celda contra la presión -- atmosférica.

$$\Delta E = E_B - E_A = q (w' - w_e)$$

El ejemplo descrito anteriormente obedece a circunstancias que en otros tiempos no se comprendían bien; concretamente, la idea de que en las soluciones de electrolitos -- existan cargas libres o iones; antiguamente no se había --

considerado.

No fué hasta el siglo XIX en que se formularon modelos teorfcos que explicaban el fenómeno de la conductividad en soluciones de electrolitos,[12].

Presentaban por ejemplo, la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno en forma de dipolos, colocándolos en cadenas entre el cátodo y el ánodo de la celda electrolítica y así de esta manera en la electrólisis, el extremo positivo del dipolo se orientaba hacia el cátodo, desprendiendo moléculas de hidrógeno, el extremo negativo orientado hacia el ánodo desprendía oxígeno.

Este modelo fué rechazado porque no justificaba a la mayoría de los electrolitos.

En la actualidad se sabe que las soluciones no electrolíticas en agua y en otros disolventes no conducen la electricidad, pero existen sustancias especialmente sales, ácidos y bases, que al disolverse en agua o en un disolvente adecuado, originan soluciones que conducen la electricidad en mayor o menor proporción y que no precisan de electricidad para la formación de iones.

Al igual que las soluciones no electrolíticas, las electrolíticas también pueden estudiarse a través de las propiedades coligativas como: presión osmótica, descenso de la presión de vapor, aumento del punto de ebullición, descenso en el punto de congelación. Habiéndose observado que los valores de las propiedades coligativas resultan ser siempre mayores que las que cabría esperar para las mismas concentraciones de soluciones no electrolíticas.

Los hechos estudiados experimentalmente han servido de base para la teoría de la disociación electrolítica que formuló S. Arrhenius en 1887.

Las tesis que fundamentan la teoría de Arrhenius son las siguientes:

1. Las moléculas de ácidos orgánicos e inorgánicos se comportan como un gas ideal (no existe reacción alguna entre estos).

En esta teoría no se estudiaban las causas de la disociación electrolítica ni las causas por las cuales - en las partículas cargadas no actuaban las leyes de la electrostática.

2. No existe una disociación completa de iones en la disolución sino únicamente una cierta fracción de estos a la que llamaremos grado de disociación (α).

Quando se disocia una molécula de electrolito se forman ν iones, por lo que su concentración en la solución resulta igual a $\nu\alpha C$ y las moléculas no disociadas serán $(1 - \alpha) C$.

La concentración total molar de las partículas en solución será: $(1 - \alpha)C + \nu\alpha C = C [1 + \alpha(\nu - 1)]$. La expresión $1 + \alpha(\nu - 1)$ equivale al aumento de la concentración molar total de las partículas en la solución -- debido a la disociación, y si a esa cantidad le llamamos " i "

$$1 + \alpha(\nu - 1) = i$$

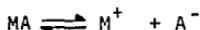
como $\nu > 1$ y $\alpha > 0 \therefore i > 1$

en donde i = factor isotónico de Van't Hoff.

Esto nos permite dar una mejor explicación del aumento de los valores obtenidos de la presión osmótica, variación de la presión de vapor, disminución de la temperatura de congelación y ascenso en la temperatura de ebullición en las soluciones de electrolitos.

3. Cálculo de la constante de disociación.

Según la teoría de Arrhenius para una molécula MA la --- disociación electrolítica es igual a :



y obtenemos la siguiente expresión para el grado de disociación electrolítica.

$$[MA] = C (1 - \alpha) \quad [M^+] = [A^-] = \alpha C$$

$$K = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

De acuerdo con Arrhenius, K es una constante para un elec-
trolyto dado y una determinada concentración.

Con los datos que se han obtenido de los cálculos de grados de disociación de los electrolitos disueltos en agua, --- muestra que casi todas las sales se encuentran muy disocia--das en iones; así como en ácidos y bases.

Cuando las soluciones acuosas de electrolitos presentan un alto grado de disociación, manifiestan valores altos de - la conductividad; sin embargo hay soluciones que no son muy

buenas conductoras eléctricas ya que su conducta coligativa indica que solo están ligeramente disociadas.

A las soluciones de las sustancias que presentan buena conductancia e indican un alto grado de disociación en sus soluciones, se denominan electrolitos fuertes, y aquellos -- que muestran una conductancia pobre y un bajo grado de disociación se les denomina electrolitos débiles.

Por regla general se clasifican a los electrolitos fuertes de acuerdo con la carga de los iones que producen. Cuando un electrolito origina iones con una sola carga, se denominan electrolitos 1:1 de tal manera que producen iones positivos univalentes y negativos univalentes.

Los electrolitos de tipo 1:2 producen iones positivos -- univalentes y negativos divalentes, como $K_2 SO_4$, $H_2 SO_4$.

Existen electrolitos 2:1, 2:2, etc..

Sin embargo, la teoría de Arrhenius contiene dos deficiencias considerables:

1° Dicha teoría no tomaba en cuenta la interacción de los iones con los dipolos del disolvente, además de no explicar las causas de la disociación electrolítica.

2° La interacción ión-ión tampoco la tomaba en cuenta; consideraba a los iones como partículas de un gas -- ideal, y el concepto de atracción y repulsión entre las partículas no se conocían.

Para soluciones muy diluidas se observa que el comportamiento de las partículas siguen a la teoría de la disociación, sin embargo los diferentes métodos de determinación del grado de disociación α dan valores que no coinciden. Se puede calcular α si conocemos el coeficiente isotónico de Van't Hoff.

Otros métodos para determinar α , es mediante la medición de la conductividad y por la diferencia de potencial en los extremos del circuito electroquímico en equilibrio.

Se ha observado que los valores obtenidos de α con los diferentes métodos, son bastante desiguales, particularmente en soluciones de electrolitos fuertes.

Por estas razones fué necesario establecer otras teorías que justificaran el comportamiento de las soluciones electroquímicas.

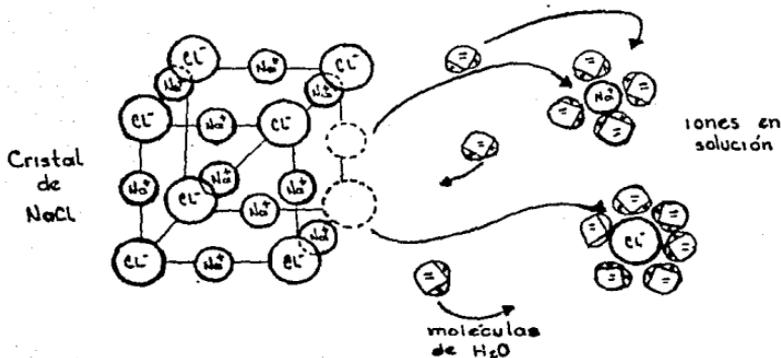
Interacción ión-dipolo en las soluciones de electrolitos.

Mecanismos de formación de las soluciones de electrolitos.

Un sistema electroquímico incluye dos interfases, en cada uno de los cuales un conductor electrónico está en contacto con un conductor iónico (o electrolito), es usado en electroquímica para referir a un medio de conductividad a través del cual pasa la electricidad.

Frecuentemente las moléculas se encuentran en forma de iones inclusive antes de disolverse y al ponerse en contacto con el disolvente se presenta la destrucción de la molécula - (que está generalmente en forma cristalina) debido a la interacción de los iones con los dipolos del disolvente.

Figura 2



Un esquema de la disolución de un cristal iónico se muestra en la fig. 2 interactuando con el disolvente.

La solvatación de los iones se comprueba con los cálculos de la energía necesaria para destruir la red cristalina y el cálculo de la energía de solvatación, que al obtenerse con valores del mismo orden, puede hacerse la consideración de que queda destruida la red cristalina de la sal a causa de la interacción ión-dipolo.

Existen algunos casos en que la solución del electrolito realmente se produce al disolverse la sustancia, dentro de éstas se encuentra por ejemplo el $\text{HCl}_{(g)}$ que al interactuar con el agua produce una solución de electrolito fuerte.



Desde el punto de vista termodinámico la relación que -- existe en el cambio de energía libre de Gibbs en un proceso para la transferencia de iones a la solución es :

$$\Delta G = \Delta E + P \Delta V + V \Delta P - T \Delta S - S \Delta T$$

si el proceso ocurre a T y P constantes

$$P = 0 \quad , \quad T = 0$$

entonces

$$\Delta G = \Delta E + P \Delta V - T \Delta S \quad . . (4)$$

Si el proceso es reversible, la energía térmica transferida dentro del sistema está relacionada con el cambio de entropía.

$$q = T \Delta S \quad . . (5)$$

y de la primera ley de la Termodinámica :

$$\Delta E = q - w \quad . . (6)$$

$$\Delta E = T \Delta S - w \quad . . (7)$$

donde w es el trabajo total.

De las ecuaciones (4) y (7) obtenemos por lo tanto:

$$G = - (w - P\Delta V) \quad . \quad . \quad (8)$$

La energía libre de Gibbs es igual al trabajo total (w) incluyendo el trabajo mecánico, menos el trabajo de expansión-compresión ($P\Delta V$).

Interacción ión-ión en soluciones de electrolitos.

Para soluciones diluidas, los iones se encuentran a gran distancia entre sí, por lo que prácticamente la interacción electrostática no parece ser una magnitud de importancia.

Sin embargo cuando la concentración de la solución va aumentando, los iones se encuentran con mayor frecuencia, por lo que las fuerzas electrostáticas tenderán a crear una distribución en donde un ión resulte rodeado por una nube de iones de signo contrario. Cuando las concentraciones son altas, el grado de disociación y la conductividad afectan directamente a todas las propiedades termodinámicas.

De esta manera, cuando existen interacciones entre las partículas de la solución, se requiere valorarlas mediante las actividades halladas experimentalmente para las concentraciones correspondientes.

Potencial Químico y Actividad.

El potencial químico se puede representar matemáticamente de la forma siguiente:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{n_{i \neq j}, T, P} \quad . \quad . \quad (9)$$

Como i es una partícula cargada (un ión), el proceso descrito en la ec.(9) será irrealizable físicamente ya que es imposible añadir a la solución iones de una sola clase ya sea todos positivos o negativos. Para evitar este inconveniente se supone que la carga de la solución se compensa añadiendo una cantidad equivalente con iones de carga contraria, por lo que la energía libre de Gibbs varía al añadir la sal, entonces el potencial químico de la sal se describe por:

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln a_s \quad . \quad . \quad (10)$$

a_s = actividad de la sal

μ_s^0 = valor tipo potencial químico que resulta si $a_s=1$

μ_s = la suma de los potenciales químicos de cationes y aniones, y que corresponde a la siguiente ecuación:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad . \quad . \quad (11)$$

en el cual resulta imposible la determinación experimental de la actividad de un ión aislado.

Para relacionar las actividades de los iones aislados con la actividad de la sal en la disolución se establece que:



El potencial químico de la solución está relacionado con los potenciales químicos de cationes y aniones.

$$\mu_S = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \quad . \quad . \quad (13)$$

Para soluciones patrón también se cumple que:

$$\mu_S^\circ = \nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ \quad . \quad . \quad (14)$$

restando la ecuación (10) de la (13)

$$RT \ln a_S = \nu_+ RT \ln a_+ + \nu_- RT \ln a_- \quad . \quad . \quad (15)$$

ó

$$a_S = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$$

cuando se trata de soluciones de electrolitos, generalmente se describe el coeficiente de actividad medio:

$$a_{\pm} = \sqrt[\nu]{a_S} = \sqrt[\nu]{a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}}$$

donde:

$$\nu = \nu_+ + \nu_-$$

La actividad de un ión aislado puede representarse como:

$$a_i(m) = \gamma_i m_i, \quad a_i(c) = f_i c_i, \quad a_i(x) = f_i^{(x)} x_i$$

donde γ_i , f_i y $f_i^{(x)}$ son los correspondientes coeficientes de actividad.

m_i = molalidad del ión.

c_i = molaridad del ión.

x_i = fracción mol del ión.

El coeficiente de actividad caracteriza el trabajo de --- transporte del ión de una solución ideal a una real.

En todas las escalas de concentración los coeficientes de actividad medios al diluir infinitamente la solución tienden a cero y la solución adquiere propiedades ideales.

Existen diversos métodos para determinar la actividad y - coeficientes de actividad.

La actividad puede determinarse por medio de las propieda des coligativas y/o de la medición de la diferencia de poten cial en los extremos de un circuito electroquímico en equili brio.

Todos los valores obtenidos de las actividades y coefi--- cientes de actividad por los diferentes métodos termodinámi-- cos coinciden dentro de los límites de precisión de cada expe rimento.

Sin embargo éstos métodos no revelan en ninguno de ellos cuál es el mecanismo de interacción de los iones.

Termodinámicamente se puede obtener la descripción ade-- cuada de un sistema tanto suponiendo que $\alpha = 1$ como si se supone que $\alpha < 1$.

En la figura 3 se compara el comportamiento del coeficien te de actividad de un no electrolíto (azúcar de caña) y un -- electrolíto en solución acuosa (LiCl).

Debye y Hückel resolvieron el problema tanto de distribución como de interacciones de los iones en las soluciones de electrolitos con su modelo en donde los iones manifiestan un movimiento térmico (de naturaleza caótica); se escoge un ión central que es considerado inmóvil, rodeado de una atmósfera iónica donde la carga total de ésta, de acuerdo con el principio de electroneutralidad debe ser igual en valor absoluto a la carga del ión central $z_i e_0$ de signo contrario.

En la teoría de Debye y Hückel se considera que las desviaciones de una solución real de la ideal está condicionada a la energía de interacción de los iones con la atmósfera iónica

$$RT \ln f_i^{(x)} = X_A \Delta G = -X_A \frac{z_i^2 e_0^2 \kappa}{8\pi \epsilon \epsilon_0} \quad . \quad (16)$$

Tomando estas consideraciones se obtiene la primera aproximación de la teoría de Debye-Hückel para el coeficiente de actividad de un ión aislado.

$$\ln f_i^{(x)} = - \frac{z_i^2 e_0^2}{8(\pi \epsilon \epsilon_0 kT)^{3/2}} \sqrt{\sum n_i z_i^2} \quad . \quad (17)$$

$$\ln f_i^{(x)} = - \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi (\epsilon \epsilon_0 kT)^{3/2}} \sqrt{2 \times 10^3 X_A I} \quad . \quad (18)$$

donde I = fuerza iónica de la solución.

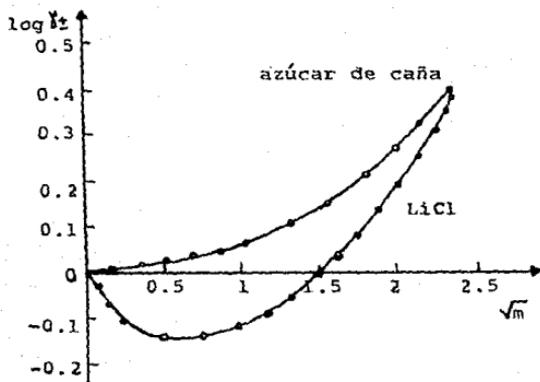
$$I = 1/2 \quad \text{y} \quad \kappa = R/X_A$$

Se podría obtener una ecuación más sencilla con logaritmos decimales:

$$\log f_i^{(x)} = - \frac{z_i^2}{h} \sqrt{I} \quad . \quad (19)$$

donde $h = 1.825 \times 10^6 / (\epsilon T)^{3/2} (1/\text{mol})^{1/2} \kappa^{3/2}$

Figura 3



El coeficiente de actividad de un no electrolito crece monotónicamente con el aumento de concentración. En los electrolitos se observa al principio una disminución de γ_{\pm} al aumentar la concentración.

Es entonces cuando surge la necesidad de estudiar este comportamiento en soluciones de electrolitos (interacción ión - ión) desde el punto de vista de la teoría de los modelos, ya que el método termodinámico no lo explica.

Con la ecuación (19) se determina el coeficiente de actividad para un ión aislado, y para el coeficiente de actividad medio iónico:

$$\log f^{(x)}_{\pm} = h\sqrt{I} \frac{v_+z_+^2 + v_-z_-^2}{v_+ + v_-} \quad . \quad . \quad (20)$$

obteniéndose así la expresión denominada Ley Límite de Debye-Hückel:

$$\log f^{(x)}_{\pm} = -|z_+z_-|h\sqrt{I} \quad . \quad . \quad (21)$$

Los resultados obtenidos de la expresión (21), son muy semejantes a los que J. Brönsted [12,14,17] encontrara empíricamente en soluciones de electrolitos 1-1 valentes para concentraciones menores a 0.01 m/l.

$$\log \gamma_{\pm} = -0.5\sqrt{C} \quad . \quad . \quad (22)$$

que es similar a la Ley Límite de Debye-Hückel para 25°C y un electrolito 1-1.

$$\log \gamma^{(x)}_{\pm} = -0.507\sqrt{C} \quad . \quad . \quad (23)$$

Sin embargo aunque se tuvieron logros importantes con esta teoría, estaba limitada hasta un cierto intervalo de concentraciones.

El hecho de que en esta teoría se consideraba únicamente la interacción ión-ión de Coulomb y despreciaba cualquiera otras interacciones, dió origen a la segunda aproximación de Debye-Hückel en la cual se tomaban en cuenta las dimensiones propias de los iones.

La segunda aproximación de la teoría Debye-Hückel tiene la forma:

$$\log f_{\pm}^{(x)} = - \frac{|z_+ z_-| h \sqrt{I}}{1 + \lambda \rho d}$$

$$\log f_{\pm}^{(x)} = - \frac{|z_+ z_-| h \sqrt{I}}{1 + d B \sqrt{I}} \quad . \quad . \quad (24)$$

donde $B = \frac{5.03 \cdot 10^{11}}{\sqrt{ET}} \text{ m}^{-1} (\text{l/mol})^{1/2} \text{ K}^{1/2}$

d = distancia hasta la cual pueden aproximarse los centros de los iones.

Los valores de los coeficientes de actividad medios para soluciones acuosas de NaCl a 25°C hasta $m=0.1$ se citan a --- continuación.

m	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
$\log f_{\pm}^{(x)}$ (experiment.)	0.0155	0.0327	0.0446	0.0859	0.1072
$\log f_{\pm}^{(x)}$ (según λ si $d=4.8$)	0.0154	0.0325	0.0441	0.0844	0.1077

Sin embargo aún introduciéndole los parámetros d y λ a la 2a. teoría de Debye-Hückel, tampoco permitió describir totalmente $f_{\pm}^{(x)}$ ya que experimentalmente se observó que al aumentar las concentraciones se incrementaba bruscamente el coeficiente de actividad y a la diferencia entre los valores experimentales y teóricos aumentaba notablemente.

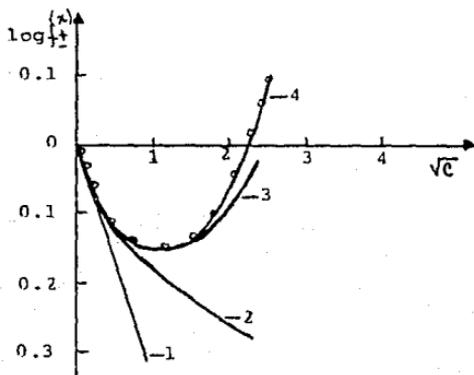
Para expresar este aumento se introdujo en la ecuación (24) un sumando empírico.

$$\log f_{\pm} = - \frac{|z_+ z_-| h \sqrt{I}}{1 + d B \sqrt{I}} + C I \quad (25)$$

donde C es una constante que carece de sentido físico determinado. A la ecuación (25) se le conoce con el nombre de: 3a. aproximación de la teoría de Debye-Hückel y permite el cálculo de los coeficientes de actividad hasta concentraciones molales de 1 a 2.

En la figura 4 se muestra la variación del coeficiente de actividad medio con la fuerza iónica de la solución acuosa del Cloruro de Sodio.

Figura 4



1. Primera aproximación de la teoría de Debye-Hückel
2. Segunda aproximación de la teoría de Debye-Hückel
3. Tercera aproximación de la teoría de Debye-Hückel
4. Datos experimentales.

Existen en las soluciones de electrolitos los llamados - pares iónicos, que son agregados de iones con carga opuesta, los cuales se forman debido a que en ocasiones la energía de atracción electrostática supera al movimiento térmico.

La posibilidad de formación de estos pares iónicos aumenta al incrementarse las cargas de los iones y al disminuir - la constante dieléctrica del disolvente.

Es de esperarse que la unión de estos pares y agregados iónicos influyan en la conductividad de las soluciones y en consecuencia en la actividad química de las mismas.

C A P I T U L O III

Termodinámica Electroquímica.

Dentro de este capítulo se incluirá un término que presenta una importancia fundamental cuando se estudian los equilibrios en la superficie de separación interfacial, en la superficie de separación electrodo-solución, y es el potencial electroquímico $\{\bar{\mu}_i\}$ que se puede determinar de modo análogo al potencial químico.

El potencial químico de una partícula no cargada i es definida por la siguiente expresión:

$$\mu_i = \left(\partial G / \partial n_i \right)_{p, T, n_j \neq i} \dots (1)$$

dónde G es la energía libre de Gibbs; p, la presión; T, la temperatura; $n_j \neq i$, el número de moles de todos los demás componentes del sistema excluyendo el componente i .

La solvatación de una especie química provoca un efecto energético, que depende a la vez de la naturaleza del soluto y de la del disolvente.

Este potencial químico o la actividad absoluta son más pequeños cuanto más enérgica es la solvatación del soluto.

Cuando tenemos un soluto disuelto en una mezcla de disolventes, teniendo en cuenta la ecuación siguiente:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + 2.3 RT \log a_i \dots (2)$$

tenemos que la diferencia de potenciales químicos que existe entre dos disolventes en los cuales el soluto i se encuentra a la misma actividad relativa a_i (aproximadamente, a la misma concentración C_i) es igual a la diferencia de potenciales químicos estandar μ_i° (cuando $a_i = 1$). Esta diferencia corresponde a la variación de la energía libre de transferencia de soluto del disolvente S_1 al disolvente S_2 .

$$(\Delta G_{tr}^\circ)_{S_1} = (\mu_i^\circ)_{S_2} - (\mu_i^\circ)_{S_1} \quad \dots (3)$$

Con este concepto podemos relacionar una actividad $(a_i)_{S_1}$ del soluto en el disolvente S_1 con una actividad $(a_i)_{S_2}$ en el disolvente S_2 , y si consideramos que las dos soluciones tienen la misma actividad absoluta, usando la ecuación (2), obtendremos:

$$(\mu_i^\circ)_{S_1} + 2.3 RT \log(a_i)_{S_1} = (\mu_i^\circ)_{S_2} + 2.3 RT \log(a_i)_{S_2} \dots (4)$$

relacionando la ecuación (4) con la ecuación (3) tenemos:

$$\log(a_i)_{S_1} - \log(a_i)_{S_2} = \frac{(\Delta G_{tr}^\circ)_{S_1}}{2.3 RT} \dots (5)$$

finalmente:

$$\frac{(\Delta G_{tr}^\circ)_{S_1}}{2.3 RT} = \log_{S_1} \gamma_i \dots (6)$$

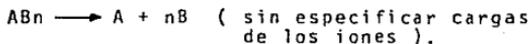
dónde $\frac{S_2}{S_1} \gamma_i$ = coeficiente de actividad de solvatación.

La ecuación (5) se puede escribir de la siguiente forma:

$$(a_i)_{S_1} = \frac{S_2}{S_1} \gamma_i (a_i)_{S_2} \dots (7)$$

Una especie iónica disuelta (sustancia ionófora ó -- ionógena) necesariamente aporta por lo menos dos iones -- diferentes, un anión y un catión. Como no se puede estudiar por separado la transferencia de un solo ión de uno a otro disolvente, sino la del par (anión + catión) -- que componen al electrolito y así poder definir a partir de la energía libre de transferencia, el coeficiente de actividad de solvatación medio γ_{\pm} .

Supongamos que el electrolito AB_n que sufre la disociación:



el coeficiente de actividad para éste es definido por:

$$\log \gamma_{\pm} (AB_n) = \frac{\Delta G^{\circ} t_{\pm} (AB_n)}{2.3 RT(n+1)} \quad \dots (8)$$

El coeficiente de actividad medio representa la media del efecto de la solvatación sobre los n+1 iones que aportó el electrolito AB_n completamente disociado.

Cuando se trata de la transferencia de un ión de un disolvente molecular a otro con distintas constantes dieléctricas se evalúan de forma aproximada mediante la ecuación de Born (1920), ya que ésta transferencia va acompañada de una modificación de la energía libre debida a las interacciones electrostáticas entre el ión y el medio dieléctrico. Esta ecuación se basa en un modelo sencillo de esferas rígidas uniformemente cargadas, situadas en un medio dieléctrico continuo, cuya constante dieléctrica es igual a D*.

$$\Delta G^{\circ}_{e1} = 2.3 RT \log \gamma_{e1} = \frac{N e^2 z^2}{2r} \left(\frac{1}{D^* S} \right) + \left(\frac{1}{D^*_{H_2O}} \right) \dots (9)$$

ΔG_{zn}° = Contribución a la energía libre de transferencia del efecto electrostático.

Esta misma ecuación permite calcular el valor del efecto electrostático al coeficiente de actividad de solvatación medio para un electrolito 1-1, con cationes de carga z^+ y radio r_c y aniones de carga z^- y radio r_a .

$$\Delta G_{zn,e}^\circ = 2.3 RT \log_{-e}^{\gamma_{\pm}} = \frac{N e^2 z^2}{2} \left(\frac{1}{D^* S} - \frac{1}{D_{H_2O}^*} \right) \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_c} \right) \dots (10)$$

Sin embargo es preciso señalar que aunque la ecuación de Born es valiosa, solamente proporciona una estimación a groso modo de la contribución electrostática a la energía libre de transferencia y al coeficiente de actividad de solvatación medio de un electrolito.

Esta ecuación completamente teórica no reproduce con facilidad los valores reales.

- 1º Los valores de los radios iónicos, considerando los iones solvatados, son muy variables.
- 2º Se considera un medio dieléctrico continuo, que posee en cualquiera de sus puntos idéntica constante dieléctrica.

Estas son las razones por las que no se puede obtener una exacta verificación de la ley de variación del $\log \gamma_{\pm}$ ó de $\log \gamma_{\pm}$.

En la tabla 1 se reproducen los valores obtenidos de ΔG_{tH}° para la transferencia del ácido clorhídrico acuoso a mezclas de agua-metanol y agua-dioxano, tanto experimentales como los calculados en base a la ecuación (10).

T A B L A 1

Metanol 90% (peso)	ΔG_{tH}° <u>medio</u> 1.9 Kcal / mol.	ΔG_{tH}° <u>calculado</u> (con $r_{Cl^-} = 4.6 \text{ \AA}$ y $r_H = 2.8 \text{ \AA}$) 1.3 Kcal / mol.
Dioxano 70% (peso)	2.6 Kcal / mol	4.1 Kcal / mol.

Como se observa, las posibilidades de predecir los valores de los coeficientes de actividad de solvatación son limitadas, sin embargo las conclusiones derivadas - de la ecuación de Born proporcionan datos muy valiosos para interpretar o predecir las modificaciones de las - propiedades químicas que resultan de los cambios observados por la constante dieléctrica de un disolvente molecular.

Se han propuesto algunos métodos para la determinación experimental del coeficiente de actividad de solvatación.

- 1º Uno de los métodos experimentales empleados --- cuando se trata de sustancias moleculares que - se disuelven únicamente como moléculas, es la - medición de las solubilidades.

Debido a que el potencial químico de las sustancias en cualquier disolución saturada en equilibrio con la sustancia pura, es la misma y su valor es igual al potencial químico de la sustancia pura, entonces el coeficiente de actividad de solvatación es igual al cociente de las actividades relativas en una disolución acuosa saturada, entre la disolución saturada en el disolvente S.

Si las solubilidades son tan bajas como para que α_{S} , entonces el coeficiente de actividad queda definido por:

$$\gamma = \frac{S_{\text{agua}}}{S_{\text{disolv}}} \dots (11)$$

- 2º En el caso de electrolitos fuertes, que se disuelven únicamente como iones solvatados libres, también se emplean medidas de solubilidad como anteriormente se explicó. En este caso se obtendrá un coeficiente de actividad de solvatación medio de la sustancia.

En el caso de un electrolito 1-1:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{+} \gamma_{-})^{1/2} = \frac{S_{\text{agua}}}{S_{\text{disolv}}} \dots (12)$$

- 3º Otro método empleado para determinación de los coeficientes de actividad de solvatación medios, es la medida de fuerzas electromotrices.

Por ejemplo, la medida de dos fuerzas electromotrices estandar (E°_{agua} y $E^{\circ}_{\text{disolvente}}$) de dos pilas similares:



$$\Delta G_{\text{el}}^{\circ}(\text{HX}) = 4.6 \text{ RT} \log \gamma_{\pm}(\text{HX}) = F (E^{\circ} \text{ agua} - E^{\circ} \text{ disolv.}) \quad \dots (13)$$

Potencial Electroquímico.

Como se mencionó anteriormente, el potencial electroquímico ($\bar{\mu}_i$) viene dado por analogía con el potencial químico de una partícula cargada i .

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_i} \right)_{p, T, n \neq i} \quad \dots (14)$$

$$\bar{\partial G} = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i + F \sum z_i \Phi dn_i \quad \dots (15)$$

de las ecuaciones (14) y (15) se deduce que para una partícula cargada i :

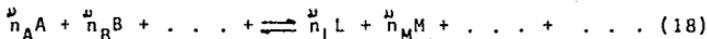
$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \Phi \quad \dots (16)$$

Se ha demostrado teóricamente que termodinámicamente es imposible determinar el coeficiente de actividad de solvatación de un ión individual. La transferencia de un ión implica transferencia tanto de trabajo eléctrico como variación de la energía de solvatación y éstas se encuentran relacionadas con el potencial eléctrico interno individual el cual es casi imposible de medirlo experimentalmente.

Guggenheim [18] tomando en cuenta este problema, -- utilizó la propiedad al equilibrio de una especie química en dos disolventes distintos S_1 y S_2 de sus potenciales electroquímicos en las dos fases en contacto.

$$\log(ai)_{S_1} - \log(ai)_{S_2} = \log \delta_{S_2}^{S_1}(i) + ZiF(\varphi_{S_2} - \varphi_{S_1}) \quad \dots (17)$$

Si tenemos un sistema electroquímico donde se establece el equilibrio electrodo-solución:



en donde: A, B, L, M etc. son los componentes de la -- reacción; $\overset{\mu}{n}_A$, $\overset{\mu}{n}_B$, $\overset{\mu}{n}_L$, $\overset{\mu}{n}_M$ son los coeficientes estequiométricos respectivos.

La variación de la energía electroquímica libre -- de Gibbs se puede definir como:

$$d\bar{G} = -SdT + VdP + \sum_i \bar{\mu}_i dn_i = -SdT + VdP + \sum_i (\bar{v}_i \bar{\mu}_i) \frac{dn_i}{\bar{\mu}_i} \quad \dots (19)$$

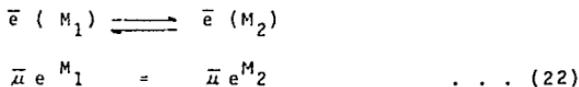
Para la condición de equilibrio químico tenemos:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial \bar{\mu}_i} \right)_{p,T} = 0 \quad \dots (20)$$

que toma el valor siguiente en el caso de la superficie electrodo-solución:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial \bar{\mu}_i} \right)_{p,T} = \sum_i (\bar{\nu}_i \bar{\mu}_i) = 0 \quad \dots (21)$$

- 1º Al establecer el equilibrio entre dos metales distintos, existirá la igualación de los potenciales electroquímicos de los electrones en los metales M_1 y M_2

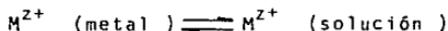


$$\mu e^{M_1} - F\psi^{M_1} = \mu e^{M_2} - F\psi^{M_2} \quad \dots (23)$$

en la superficie de separación metal-metal se obtiene:

$$\psi^{M_2} - \psi^{M_1} = (\mu e^{M_2} - \mu e^{M_1})/F \quad \dots (24)$$

- 2º El equilibrio entre un metal M y una solución que contiene los mismos iones del metal, es dada por:



y en la superficie de separación metal - metal se tiene:

$$\bar{\mu}_M^{M^{z+}} = \bar{\mu}_M^S \quad \dots (25)$$

o

$$\mu_M^{M^{z+}} + z^+ F\psi^M = \mu_M^S + z^+ F\psi^S \quad \dots (26)$$

en consecuencia el potencial galvánico en la superficie de separación metal-solución de la sal tendrá la forma:

$$\Delta_S^m \psi = \psi^m - \psi^s = (\mu_M^S - \mu_M^m)/z^+ F \quad \dots (27)$$

como

$$\mu_M^s z^+ = \mu_M^o(s) z^+ + RT \ln a_M z^+ \quad (28)$$

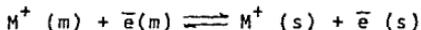
y

$$\mu_M^m z^+ = \text{constante} \quad (29)$$

La ecuación (27) se puede expresar:

$$\Delta_s^m \psi = \text{constante} + \frac{RT}{z^+ F} \ln a_M z^+ \quad (30)$$

En realidad lo que ocurre en la superficie de separación electrodo-solución es que se presentan los dos tipos de equilibrios tanto el iónico como el electrónico, así - al ponerse en contacto el metal con el disolvente se establece el equilibrio.



donde $M^+(m)$ y $\bar{e}(m)$ son iones y electrones del metal en la fase metálica; $M^+(s)$ y $\bar{e}(s)$ son iones solvatados del metal y electrones en el disolvente.

En el equilibrio se obtiene:

$$\bar{\mu}_{M^+}^m + \bar{\mu}_e^m = \bar{\mu}_{M^+}^s + \bar{\mu}_e^s \quad (31)$$

o

$$\bar{\mu}_{M^+}^m = \bar{\mu}_{M^+}^s \quad \text{y} \quad \bar{\mu}_e^m = \bar{\mu}_e^s$$

de acuerdo a la ecuación (27) obtenemos la ecuación de Nernst en la siguiente forma:

$$\Delta_s^m \psi = (\mu_{M^+}^s - \mu_{M^+}^m) / F = (\mu_e^m - \mu_e^s) / F \quad (32)$$

Las medidas experimentales no pueden proporcionar - valores de los coeficientes de actividad de los iones - si los consideramos separadamente, pero si el valor de los coeficientes de actividad medios de los iones de -- los signos opuestos.

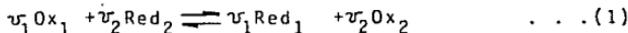
C A P I T U L O I V

Celdas Electroquímicas.

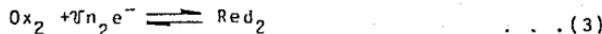
Las celdas electroquímicas han desempeñado un papel muy importante desde tiempos remotos, siendo la electroquímica una de las ramas más antiguas de la fisicoquímica. Sus múltiples aplicaciones prácticas han aumentado día con día por lo que actualmente existe la posibilidad de crear electricidad por medio de reacciones químicas y así almacenar energía eléctrica en determinado momento o lugar.

En las reacciones electroquímicas la estructura de la superficie de separación entre el electrodo y la solución juega un papel muy importante. Posee asimismo - considerable importancia la orientación de los flujos - del oxidante y del reductor hacia la superficie de los electrodos, y de los productos de reacción, desde los electrodos al seno de la solución.

Una reacción química que acompaña la transición de electrones entre las moléculas de las dos sustancias -- que participan en la reacción, se puede expresar en la forma general siguiente.



Si se logra realizar la reacción (1) en el sistema electroquímico, se divide en dos semirreacciones de - oxidación-reducción.



Los coeficientes estequiométricos ν_1 y ν_2 tienen la siguiente equivalencia:

$$n_1 \nu_1 = n_2 \nu_2 = n$$

donde n es el número de electrones que debe pasar por el circuito para que la reacción química (1) ocurra en un solo sentido.

Nernst supuso que en la superficie de separación -- entre dos metales no existía diferencia de potencial, -- esto es $\Delta_{M_1}^{M_2} \psi = 0$, por lo que la fuerza electromotriz del circuito únicamente se componía de dos saltos de potencial.

M_1 / solución I y solución II / M_2 . . . (A)

W. Ostwald^[12] Consideró los saltos de potencial propuestos por Nernst en la superficie de separación metal-solución y únicamente tomó $\Delta_S^M \psi$ como potenciales de electrodo absolutos.

El error de no considerar $\Delta_{M_1}^{M_2} \neq 0$ los llevó a que no se podía obtener la fuerza electromotriz del circuito (A) ya que en realidad un circuito electroquímico -- constituido por 2 metales distintos contiene tres potenciales galvánicos y no dos como ellos suponían, y con esto hacía prácticamente imposible la medición experimental de un potencial de electrodo aislado, por lo que la teoría de potenciales de electrodo absolutos resultó inadmisibile.

Actualmente se denomina potencial de electrodo a la fuerza electromotriz del circuito electroquímico constituido por un electrodo de hidrógeno tipo y otro electrodo de la semirreacción oxidación-reducción.

El electrodo de hidrógeno está constituido por una placa de platino-platinado rodeado por gas hidrógeno a la presión de 1 atm. y sumergido en una solución de ácido cuya actividad es igual a la unidad.

De esta manera cualquier reacción electroquímica -- simple es la suma de otras dos, una de oxidación y otra de reducción cuya suma algebraica es la fuerza electromotriz total de dicha celda. Estas determinaciones de f.e.m. se realizan con un potenciómetro, en el cual la diferencia de potencial se verifica mediante un patrón, suministrada por una fuente de corriente externa.

Clasificación de los electrodos.

Los electrodos están clasificados con base en dos - criterios. Uno rigurosamente electroquímico basado en el número de especies con carga eléctrica capaz de atravesar la superficie entre el conductor y la solución, - así como el número de reacciones electroquímicas que -- ocurren en el electrodo.

El otro criterio el cual tiene procedencia histórica, es la composición del electrodo.

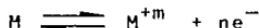
De acuerdo al primer sistema de clasificación, un - electrodo es simple cuando solamente una partícula eléctrica (un ión ó un electrón) pueden pasar a través de la interfase conductor-electrolito.

Un electrodo es doble o múltiple cuando dos ó más - cargas eléctricas pueden pasar a través de la interfase ó cuando hay dos ó más reacciones electródicas simultáneas.

En base a la segunda clasificación los electrodos se clasifican en electrodos de metal ión-metálico (también llamados electrodos de primera especie).

Dentro de éstos, se encuentra el sistema en el cual la forma reducida es el metal del electrodo y la forma oxidada los iones simples del mismo metal.

La reacción general que sigue a este tipo de electrodos es:

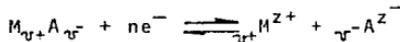


y su ecuación de potencial electrodo:

$$E_M = E_M^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln a_M^{+m} \quad \dots (4)$$

Cada uno de estos electrodos es reversible con respecto al catión y dan una respuesta de acuerdo a la ecuación de Nernst para el logaritmo de la actividad de la especie.

Los electrodos de segunda especie, son aquellos en los cuales el metal está cubierto por una capa de su sal que es difícilmente soluble y la solución contiene aniones de esta sal.



donde $n = z\nu+ = |z^{-}|\nu^{-}$

Su ecuación de potencial electrodo es:

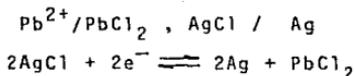
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{|z^{-}|\nu^{-}F} \ln a_A^{z-} \quad \dots (5)$$

Como ejemplo, de electrodos de segunda especie se encuentran:

- Electrodo de plata-cloruro de plata
- Electrodo de calomel.

Los electrodos de tercera especie son aquellos en los cuales el metal se halla en contacto con dos sales dificilmente solubles.

Por ejemplo:



Durante este proceso se efectúa la transformación de la sal menos soluble en otra con mayor solubilidad.

$$E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln L_{\text{AgCl}}$$

$$- \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln L_{\text{AgCl}} - \frac{RT}{2F} \ln L_{\text{PbCl}_2}$$

$$+ \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Pb}^{2+}} = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Pb}^{2+}} \quad \dots (6)$$

Electrodo de gas.

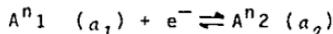
Estos están compuestos de un metal inerte (frecuentemente platino ó platino-platinado) al cual se le burbujea un gas con cierta actividad electroquímica.

El electrodo de hidrógeno es un ejemplo de electrodo gaseoso reversible respecto al catión.

Electrodo de oxido-reducción.

Aunque todas las reacciones electródicas involucran el proceso de oxidación y reducción, el término de oxidación y reducción, el término de oxidación-reducción se emplea para designar a aquellos donde la fuerza electromotriz se obtiene de iones de un compuesto con dos estados de oxidación distintos.

La reacción general para este tipo de electrodos es:



a_1 y a_2 son las actividades del estado oxidado y reducido de los iones respectivamente.

n_1 y n_2 es la valencia del estado oxidado y reducido -- respectivamente.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad \dots (7)$$

Clasificación

Celdas Electroquímicas.

El proceso que sigue a la transformación en trabajo externo eléctrico del trabajo obtenido cuando un ión pasa de una actividad inicial a una actividad final, cuando la concentración iónica cambia.

Si dos soluciones de electrolitos son puestas en -- contacto habrá una región la cual la composición variará de una a la otra, dependiendo de factores como difusión, mezclado, etc.

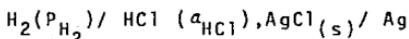
Las celdas electroquímicas se clasifican como:

- a) Celdas Químicas
- b) Celdas de concentración

a) Las celdas químicas, en las cuales la f.e.m. obtenida se debe a una reacción química que ocurre en la celda. Estas se clasifican como celdas sin transferencia y celdas con transferencia:

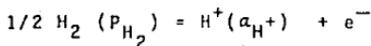
- i) Las celdas sin transferencia consisten de dos -- electrodos y un electrolito; y se caracterizan -- porque un electrodo es reversible con respecto al catión y el otro electrodo con respecto al anión del electrolito.

Un ejemplo de este tipo de celda está dado por:



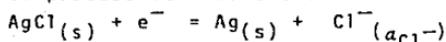
La fuerza electromotriz total se compone de las que existen en las interfases electrodo-solución.

Para el proceso de oxidación:



$$E_{H_2} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}} \quad . . . (8)$$

Para el proceso de reducción:



$$E_{Ag-AgCl} = E^\circ_{Ag-AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad . . . (9)$$

Para la E total:

$$E_{celda} = E^\circ_{Ag-AgCl} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{H^+} a_{Cl^-})}{P_{H_2}^{1/2}} \quad . . (10)$$

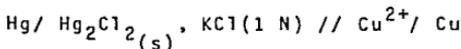
$$E_{celda} = E^\circ_{Ag-AgCl} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{HCl}}{P_{H_2}^{1/2}} \quad . . (11)$$

Quando $P_{H_2} = 1 \text{ atm.}$

$$E_{celda} = E^\circ_{Ag-AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{HCl} \quad . . (12)$$

ii) Celdas químicas con transferencia. Para este tipo de celdas la f.e.m. resultante proviene de una reacción química aunque a diferencia de la anterior, ésta posee una unión líquida entre las soluciones de los diferentes electrolitos.

Algunos ejemplos de celdas de este tipo se citan a con
tinuación:



El potencial electroquímico total para el caso de la -
primera celda anteriormente mencionada:

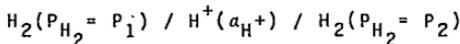
$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cd}^{2+}}} \quad \dots (13)$$

b) Celdas de concentración. A diferencia de las celdas químicas; en las celdas de concentración, la f.e.m. procede de una transferencia de materia de un electrodo a otro - como consecuencia de una diferencia de concentración entre las dos.

i) Celdas de concentración sin transferencia.

Las celdas sin transferencia están constituidas por dos electrodos iguales pero con diferentes concentraciones, el electrolito es el mismo para ambos electrodos.

Citando un ejemplo de este tipo de celda:

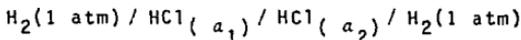


$$E = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \dots (14)$$

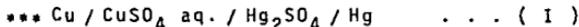
ii) Celdas de concentración con transferencia.

En este caso están constituidas por dos electrodos iguales sumergidos en dos soluciones del electrolito con diferentes concentraciones.

Un ejemplo de este tipo de celda:

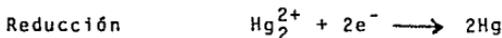


$$E = t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad \dots (15)$$



De acuerdo con la clasificación anterior, esta celda electroquímica queda comprendida en el primer tipo de las arriba mencionadas, es decir, es una celda sin transferencia.

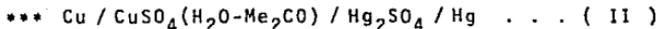
Las reacciones electródicas son las siguientes:



$$E_T = (E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Hg}_2^{2+}}$$

En este caso se está empleando como electrodo de referencia la media celda $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{SO}_4 / \text{SO}_4^{2-}$, la cual tiene una f.e.m. con referencia al potencial de electrodo de hidrógeno de 0.79 v.

Sin embargo esta misma celda va a sufrir una modificación importante en cuanto al medio en el cual se lleva a cabo. No se usará agua como disolvente, sino una mezcla binaria constituida por acetona-agua en diferentes proporciones, dando origen a la siguiente celda:



Es evidente que la modificación del medio disolvente de la celda, generará una modificación sustancial de f.e.m. obtenida por ésta. De hecho podemos decir, que la celda - sigue formando parte de la primera clase de celdas que mencionamos anteriormente.

C A P I T U L O V

Parte Experimental

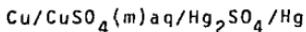
Algunos científicos [11,23,25,26,31] han usado electrodos de cobre para describir estudios involucrando diferentes celdas potenciométricas conteniendo sales de cobre.

Sin embargo muy pocos han trabajado con electrolitos 2:2 y sus propiedades termodinámicas en medios no acuosos y mezclas de solventes. En la presente tesis se determinaron las propiedades termodinámicas de un electrolito 2:2 - (CuSO_4) en agua y mezclas de acetona-agua.

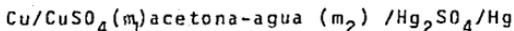
Todos los valores estandar de Energía libre de transferencia ΔG_{tr} al pasar de agua a una mezcla de acetona-agua, se calcularon a partir de los valores de la fuerza electromotriz de la celda. Los resultados se explican en base a la contribución de la parte electrostática y la no electrostática.

También se determinaron los coeficientes de actividad del sulfato de cobre en agua y acetona-agua en distintas concentraciones (2%, 4%, 5%, 6%, 8%, 10%, 12%,) y a distintas temperaturas (20°, 30°, y 40°C).

Las celdas empleadas para las medidas de la fuerza electromotriz fueron del tipo:



y



1.- Sistema seleccionado

a) Componentes

i) CuSO_4 como electrolito.

ii) Agua deionizada.

iii) Mezcla de acetona-agua.

b) Propiedades a diferentes temperaturas de la mezcla acetona-agua(1).

T A B L A 1

Acetona	Densidad	D* a 20°C	D* a 30°C	D* a 40°C
0 %	0.9998	80.37	76.73	73.12
2 %	0.9954	79.26	75.65	72.11
4 %	0.9926	78.16	74.58	71.10
5 %	0.9912	77.60	74.05	70.59
6 %	0.9889	77.05	73.51	70.09
8 %	0.9874	77.94	72.44	69.08
10 %	0.9849	74.84	71.37	68.07
12 %	0.9824	73.73	70.29	67.06

(1) Gösta Akerlöf, Journal of American Chemical Society 11,54 (1932) 412 5-4130

* Constante Dieléctrica.

c) Celdas electroquímicas estudiadas.

i) Cu/ CuSO₄ (m) / Hg₂SO₄ / Hg . . . (A)

T A B L A 2

T°C	Concentración de CuSO ₄ (m)			
	0.01	0.05	0.10	0.20
20	(1)	(2)	(3)	(4)
30	(5)	(6)	(7)	(8)
40	(9)	(10)	(11)	(12)

- N^o de experimentos = 12, cada uno se realizó por tri
plicado.

- N^o total de experimentos = 36

ii) Cu/ CuSO₄ (m₁) Acetona-agua (m₂) / Hg₂SO₄ / Hg . . . (B)

T A B L A 3

Composición	T E M P E R A T U R A											
	20°C				30°C				40°C			
	Concentración de CuSO ₄				Concentración de CuSO ₄				Concentración de CuSO ₄			
Acetona-agua	0.01	0.05	0.10	0.20	0.01	0.05	0.10	0.20	0.01	0.05	0.10	0.20
0 X	(1)	(2)	(3)	(4)	(25)	(26)	(27)	(28)	(49)	(50)	(51)	(52)
4 X	(5)	(6)	(7)	(8)	(29)	(30)	(31)	(32)	(53)	(54)	(55)	(56)
5 X	(9)	(10)	(11)	(12)	(33)	(34)	(35)	(36)	(57)	(58)	(59)	(60)
8 X	(13)	(14)	(15)	(16)	(37)	(38)	(39)	(40)	(61)	(62)	(63)	(64)
10 X	(17)	(18)	(19)	(20)	(41)	(42)	(43)	(44)	(65)	(66)	(67)	(68)
12 X	(21)	(22)	(23)	(24)	(45)	(46)	(47)	(48)	(69)	(70)	(71)	(72)

- N^o de experimentos = 72, cada uno se realizó por tri
plicado.

- N^o total de experimentos = 276.

2.- Preparación de los componentes.

a) Preparación del CuSO_4 (acuoso)

El sulfato de cobre R.A. marca Merck, fué emplea
do sin purificarlo.

Sin embargo, también se utilizó un sulfato de co
bre marca Mallinckrodt para pruebas iniciales de
los electrodos, el cual fué purificado por re---
cristalización en agua.

Las soluciones se hicieron con agua deionizada -
proveniente del laboratorio de Bioquímica de la
DEPg.

$$(\mu = 1.7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}).$$

Para la preparación de las soluciones se pesó --
tanto el agua como el sulfato de cobre para obte
ner valores de 0.01, 0.05, 0.10 y 0.20 m.

b) Preparación de la mezcla de disolventes acetona- agua.

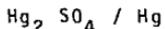
La purificación de la acetona fué realizada por
medio de destilación. Se reflujó con pequeñas can
tidades de KMnO_4 hasta coloración violeta.

Tanto las primeras como las últimas fracciones -
del destilado, fueron descartadas.

El agua como se mencionó anteriormente, fué deio
nizada en el laboratorio de Bioquímica de la - -
DEPg.

Para las soluciones con distinto porcentaje de -
acetona, se agregó la acetona al agua por medio
de una jeringa, pesando la cantidad necesaria en
balanza analítica de acuerdo con los porcentajes
mencionados anteriormente en la Tabla 3.

c) Preparación de la media celda.



El sulfato mercurioso R.A. marca Merck, fué utilizado sin purificación.

El mercurio usado fué bidestilado.

د) Descripción de la construcción de la media celda empleada en los estudios iniciales.

Para la construcción de la media celda se empleó un tubo de vidrio Pyrex con las siguientes dimensiones 19.5 x 1 cm., en el fondo de éste se colocó un alambre de platino funcionando como electrodo, en seguida mercurio destilado y posteriormente el sulfato mercurioso.

هـ) Calibración de la media celda.

En la calibración se empleó el electrodo de hidrógeno como electrodo de referencia (en la siguiente sección se explica su construcción). pH metro modelo 5, fabricado por Corning / Div. - - Scientific Instruments.

En la figura 1 se muestra un esquema.

El sistema electrolítico que se empleó fué el siguiente:

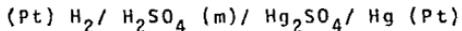
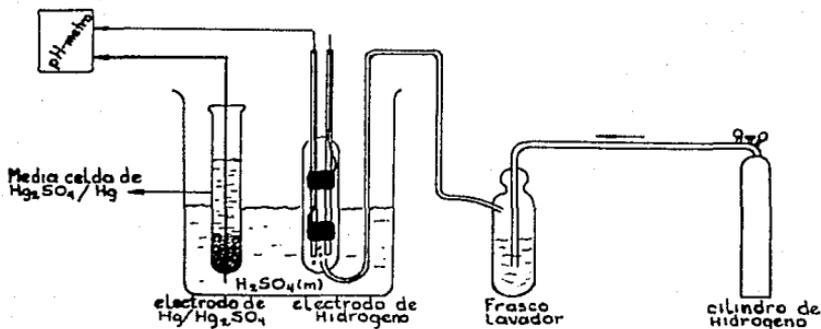


FIGURA No 1



iii) Construcción del electrodo de Hidrógeno.

El electrodo se encuentra en un cilindro de vidrio, (como se muestra en la Fig. 2) con dos -- placas de platino en su interior, de cada placa sale un pequeño alambre de Pt que llega a un tubo de vidrio al cual se halla soldado, y en el interior de estos dos tubos se hace la conexión eléctrica mediante mercurio, del cual salen conexiones de nicromel hacia el pH-metro.

Las dos placas fueron platinadas con solución de ácido cloroplatínico R.A. marca J.T. Baker.

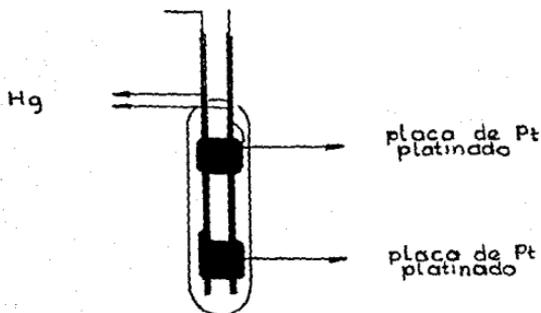
El baño electrolítico consistió de:

Acido cloroplatínico	4 g.
Agua	115 ml.
Acetato de plomo	0.006 mg.

Se empleó como ánodo un alambre de Platino.

Se aplicó una corriente de 110 mA durante 5 min. -- hasta que la placa de platino se observó totalmente cubierta.

F I G U R A No. 2

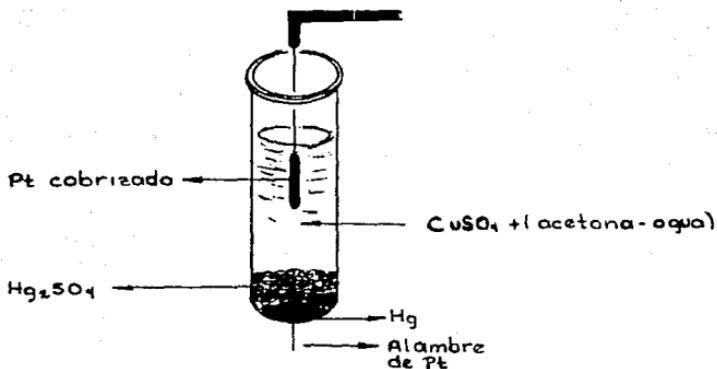


3. Descripción de pruebas iniciales

Se hicieron algunas pruebas iniciales para familiarizarse con el manejo del equipo y la verificación de la reproducibilidad de los resultados.

- a) En el Laboratorio de Calorimetría y Termodinámica de Soluciones se diseñó y construyó el sistema representado en la Fig. 3

FIGURA No. 3.



Para cada una de las celdas fueron utilizados alambres de platino cobrizados que actuaron como electrodos reversibles con respecto al ión cobre.

¿) Descripción de la técnica de cobrizado.

El baño electrolítico que se empleó para cobrizar -- los alambres de platino, consistió de la siguiente solución:

Sulfato de cobre R.A. Merck	150 g.
Acido sulfúrico	50 g.
Alcohol etílico	50 g.
Agua	1000 g.

ii) Condiciones de cobrizado.

Se calienta el baño electrolítico a 65°C y se coloca como cátodo al electrodo de platino, como ánodo a una barra de cobre al 99% de pureza, conectada a una fuente de corriente eléctrica directa, generando un voltaje entre sus bornes de 2V que se aplica durante un tiempo de aproximadamente un minuto.

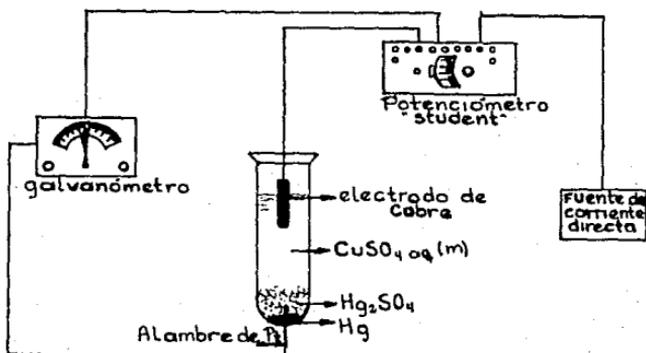
b) Descripción del equipo utilizado en la determinación de las fuerzas electromotrices.

Se empleó un potenciómetro de Leeds & Norhtrup modelo Student que es de precisión moderada.

De estas celdas no se reportan los valores ya que las pruebas fueron de carácter exclusivamente cualitativo.

ii) El esquema que incluye toda la instalación se muestra en la Fig. 4

F I G U R A No. 4



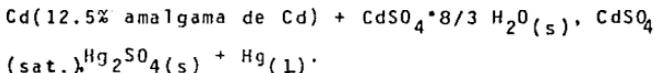
ii) Descripción de los instrumentos.

- * Potenciómetro.- Student modelo 7645 fabricado por Leeds & Northrup Company, el cual opera con las siguientes especificaciones:

Intervalo de Medición		Límite de error a 25°C	
Intervalo alto	0 - 1.6 V	alto	\pm 0.0005 V
Intervalo medio	0 - 0.16 V	medio	\pm 0.0001 V
Intervalo bajo	0 - 0.016 V	bajo	\pm 0.00001 V

- * Fuente de poder.- Modelo 099034 serie 7473 fabricado por Leeds & Northrup Company, que saca un voltaje de 2.0 VDC \pm 0.2% con una carga de 24.44 mA. Con un coeficiente térmico de \pm 0.0005% /°C entre 20°- 30°C.

- * Celda Estandar.- Marca Eppley del tipo Weston modelo Student, la cual corresponde a:



El cual tiene una Fem de 1.0184 V absolutos a 25. °C y un coeficiente de temperatura de 4×10^{-5} Vgrado⁻¹. El ánodo consiste de amalgama de Cd bifásica (composición total de 12.5% de Cd en peso) - cubierta con cristales de sulfato de Cd hidratado; el cátodo contiene una porción de mercurio cubierto por una pasta de Hg_2SO_4 .

En la práctica real, es más común usar una celda Weston conteniendo una solución no saturada de CdSO_4 , como celda estandar.

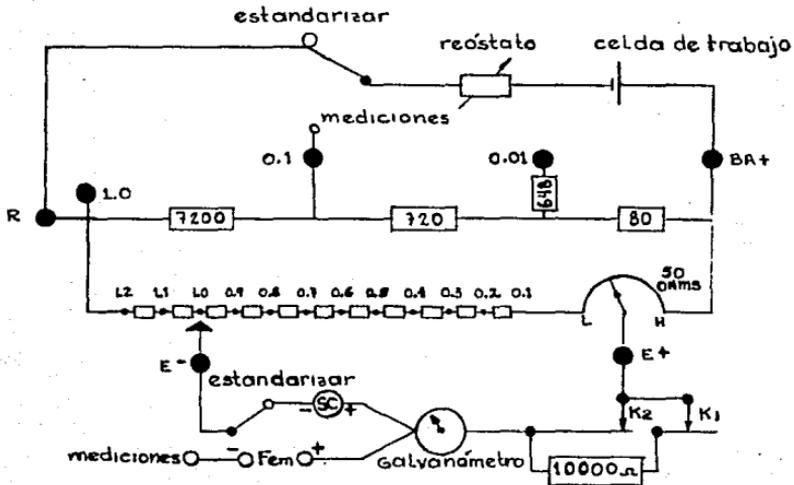
Esta celda tiene la ventaja de que el coeficiente de temperatura es menor (1×10^{-5} V grado $^{-1}$) y la desventaja de que la Fem puede variar lentamente con el tiempo.

Estas celdas tienen una Fem inicial entre 1.0186 y - 1.0196 V y deberá ser reestandarizada cada uno ó dos años.

- * Galvanómetro.- Modelo 2437 fabricado por Leeds & Northrup Co. Se usó un detector de punto nulo de CD, -- equipo que ha sido diseñado para usarse con potenciómetros de precisión en donde se requiere sensibilidades hasta de un microvolt.

iii.) Esquema de la conexión eléctrica.

FIGURA No. 5



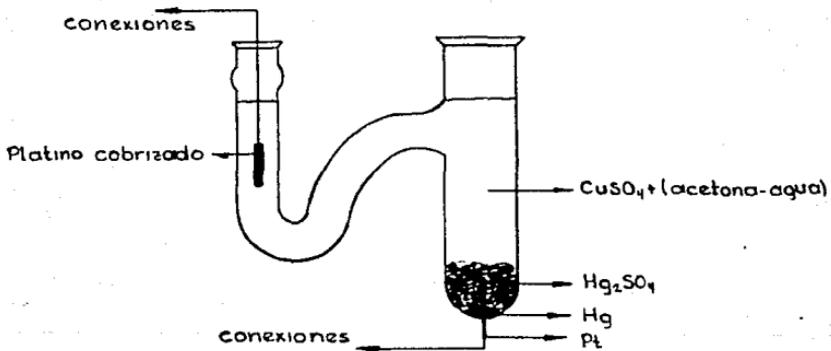
4.- Descripción de los experimentos de naturaleza cuantitativa.

Estos experimentos se realizaron para determinarse -- los valores cuantitativos de las celdas electroquímicas (A) y (B).

a) Preparación de las celdas electroquímicas (A) y -- (B).

En este laboratorio se diseñó y construyó el sistema mostrado en la fig. 6

F I G U R A No. 6



Como en las pruebas iniciales, los alambres de platino se cobrizaron de acuerdo a la técnica de la sección 3A (i) y 3A (ii).

b) Descripción del equipo utilizado en la determinación de las Fem's.

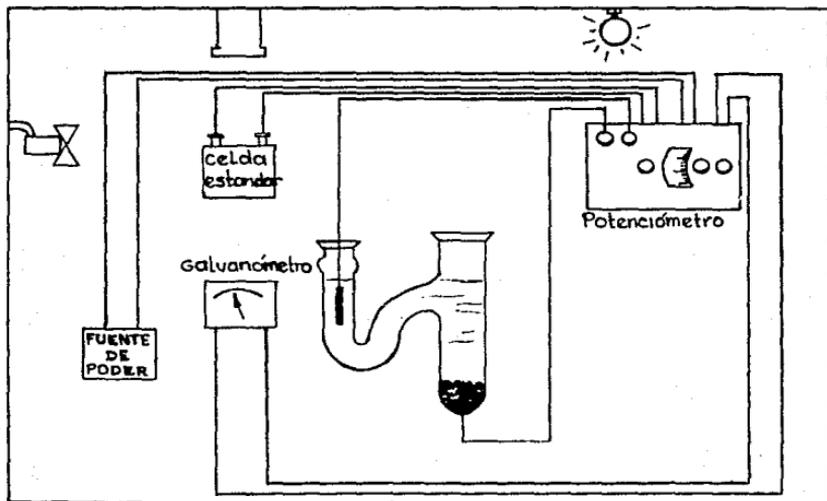
Se construyó una caja con paredes de fibracel y de -- acrílico donde permaneció aislado el sistema.

El incremento de temperatura se llevó a cabo con dos focos (uno de los cuales era infrarrojo) y se empleó un ventilador cuyo objetivo fué uniformizar la temperatura en todo el termostato.

En la figura 7 se muestra esquemáticamente como quedó el termostato con el sistema de potenciometría.

ن) Esquema que incluye toda la instalación.

F I G U R A No 7



ii) Descripción de los instrumentos.

- * Potenciómetro.- Tipo K-4 Modelo 7554 fabricado por Leeds & Northrup Co. que opera bajo las siguientes condiciones.

Intervalos de medición

Intervalo alto	-	500 μ V	a+1.6105	V
Intervalo medio	-	50 μ V	a+0.16105	V
Intervalo bajo	-	5 μ V	a+0.016105	V

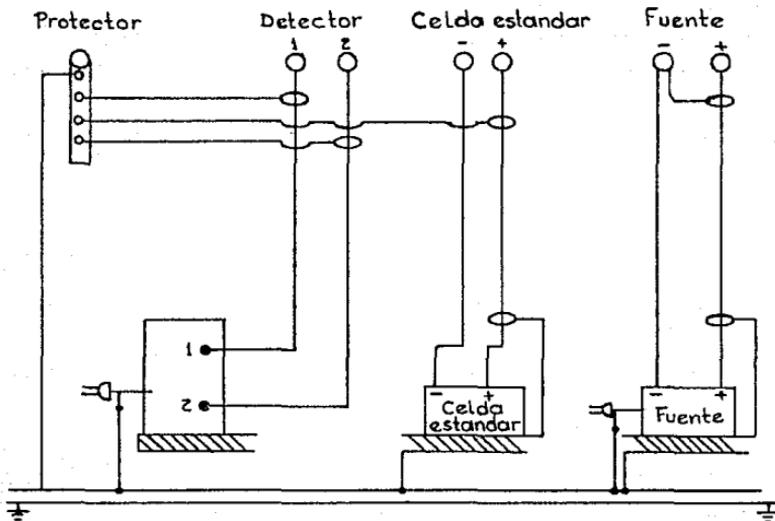
Límite de error

Intervalo alto	\pm	(0.005% de la lectura + 20.0 μ V)
Intervalo medio	\pm	(0.007% de la lectura + 2.0 μ V)
Intervalo bajo	\pm	(0.007% de la lectura + 0.5 μ V)

- * Fuente de voltaje constante de precisión.- modelo fabricado por Leeds & Northrup Co. Voltaje de entrada $117 \pm 10\%$ a 50-60Hz., salida 2 V CD $\pm 2\%$ a -12.1 mA, Coeficiente de temperatura menor de ---- 0.0002% por °C entre 20° y 30°C.
- * Celda Estandar.- Eppley serie # 851386 con un certificado que ampara a la fuerza electromotriz de - 0.01930 V a 22°C, la cual fué comparada contra estándares de la NBS.
- * Detector de punto nulo.- Leeds & Northrup Co. Modelo 2437 fabricado por Leeds & Northrup Co. Características descritas anteriormente.

Esquema de la conexión eléctrica. Se representa en la Fig. 8

FIGURA No. 8



b) Nivel de las variables de operación.

i) Variables de operación

Concentración del disolvente Acetona-agua		Concentración de CuSO_4 (m)		Temperaturas ° C	
m_2	0%	m_1	0.01	T_1	20
m_2'	4%	m_1'	0.05	T_1'	30
m_2''	5%	m_1''	0.10	T_1''	40
m_2'''	8%				
m_2^{iv}	10%				
m_2^v	12%				

ii) Matriz de experimentos.

	T_1				T_1				T_1			
	m_1	m_1'	m_1''	m_1'''	m_1	m_1'	m_1''	m_1'''	m_1	m_1'	m_1''	m_1'''
m_2	1	2	3	4	25	26	27	28	49	50	51	52
m_2'	5	6	7	8	29	30	31	32	53	54	55	56
m_2''	9	10	11	12	33	34	35	36	57	58	59	60
m_2'''	13	14	15	16	37	38	39	40	61	62	63	64
m_2^{iv}	17	18	19	20	41	42	43	44	65	66	67	68
m_2^v	21	22	23	24	45	46	47	48	69	70	71	72

Cada determinación se hizo por triplicado

No. total de determinaciones (3) (3) (24) = 116

CAPITULO VI

Resultados.

1.) Resultados experimentales.

Tabla 1. Valores obtenidos de F_{ems} para el sistema electroquímico (A)

m $CuSO_4$ (mol Kg^{-1})	E (V)		
	20°C	30°C	40°C
0.01	0.4172 5	0.4142 0	0.412 41
0.05	0.3972 1	0.39165	0.39145
0.10	0.38534	0.382 18	0.37837
0.20	0.37937	0.3722 9	0.3722 6

Tabla 2. Valores obtenidos de F_{ems} para el sistema electroquímico (B)

m $CuSO_4$ (mol Kg^{-1})	4% (Acetona-agua) E (V)		
	20°C	30°C	40°C
0.01	0.41147	0.40052	0.39050
0.05	0.39279	0.382 58	0.37322
0.10	0.38036	0.37353	0.362 44
0.20	0.37315	0.36337	0.35081

5% (Acetona-agua)

0.01	0.41003	0.39710	0.38502
0.05	0.39059	0.38032	0.36866
0.10	0.37912	0.37137	0.35846
0.20	0.37159	0.36114	0.35294

8% (Acetona-agua)

0.01	0.40508	0.38684	0.36859
0.05	0.38858	0.37352	0.35458
0.10	0.37539	0.36489	0.34651
0.20	0.36693	0.35445	0.34131

10% (Acetona-agua)

0.01	0.40281	0.38001	0.35763
0.05	0.38647	0.36898	0.34587
0.10	0.39290	0.36056	0.33855
0.20	0.36322	0.34999	0.33363

12% (Acetona-agua)

0.01	0.39992	0.37316	0.34668
0.05	0.38436	0.36445	0.33675
0.10	0.37041	0.35624	0.33058
0.20	0.36071	0.34553	0.32590

2.) Obtención de $D E_m^{\circ}$.

- a) Ecuación para la celda electroquímica empleada
 i) Para la celda (A).

$$E^{\circ} = E_{\text{obs.}} + 2K \log m - \ln \gamma_{\pm}^{\circ} = H_2O E_m^{\circ} - 2Kbm$$

$$K = RT \ln 10 / F$$

$$\ln \gamma_{\pm}^{\circ} = - \frac{A' I^{1/2}}{1 + \alpha B' I^{1/2}} - \log (1 + 0.002 M_{H_2O} m)$$

A' y B' son las constantes de Debye-Hückel para el agua como disolvente.

M_{H_2O} es el peso molecular del agua.

$$H_2O E_x^{\circ} = H_2O E_m^{\circ}$$

- ii) Para la celda (B)

$$E^{\circ} = E_{\text{obs.}} + 2K \log m - \ln \gamma_{\pm}^{\circ} = D E_m^{\circ} - 2Kbm$$

$$K = RT \ln 10 / F$$

$$\ln \gamma_{\pm}^{\circ} = - \frac{A'' I^{1/2}}{1 + \alpha B'' I^{1/2}} - \log (1 + 0.002 M_D m)$$

A'' y B'' son las constantes de Debye-Hückel para la mezcla de acetona-agua a diferentes concentraciones.

M_D es el peso molecular de la mezcla de acetona-agua.

$$D E_x^{\circ} = D E_m^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln 18.016 / M_D$$

(en el apéndice B se describe el método de cálculo).

- b.) Técnica general de obtención de $D E_m^{\circ}$.
 (en el apéndice C se describe un cálculo completo).
- c.) Tabla de resultados.

T A B L A 3

Potencial Estandar en función de las molalidades -
 del soluto a diferentes temperaturas en agua y en
 mezclas de acetona-agua.

Acetona-agua (% en peso)	$D E_m^{\circ}$ (V)		
	20°C	30°C	40°C
0 %	0.2834	0.27732	0.26849
4 %	0.27793	0.2634	0.2476
5 %	0.2758	0.26004	0.2422
8 %	0.2708	0.2507	0.2253
10 %	0.2671	0.2440	0.2153
12 %	0.26338	0.2371	0.20423

Como las energías libres de transferencia se van a expresar en términos de fracción mol, entonces debemos transformar los potenciales estandar que se encuentran en función de molalidades a potencial estandar expresados en función de fracción mol.

T A B L A 4

Potencial estandar en función de fracciones molares del soluto a diferentes temperaturas en agua y en mezclas de acetona-agua.

Acetona-agua (% en peso)	$D E_x^{\circ}$ (V)		
	20°C	30°C	40°C
0 %	0.2834	0.27732	0.26849
4 %	0.27757	0.26303	0.24722
5 %	0.27535	0.25958	0.24172
8 %	0.27008	0.24995	0.22453
10 %	0.26619	0.24306	0.21433
12 %	0.26229	0.23597	0.20306

T A B L A 5

Coefficiente de actividades en sistema acuoso y mezclas de acetona-agua a diferentes temperaturas.

m CuSO_4 (m/kg ⁻¹)	γ_{\pm} (sistema acuoso)		
	20°C	30°C	40°C
0.01	0.4787	0.5707	0.6734
0.05	0.2531	0.2924	0.3346
0.10	0.16977	0.2432	0.2739
0.20	0.10751	0.1666	0.18595

m CuSO ₄ (m/Kg ⁻¹)	$\gamma \pm$ (4 %)		
	20°C	30°C	40°C
0.01	0.46855	0.5578	0.6583
0.05	0.2345	0.2709	0.3109
0.10	0.2124	0.2407	0.27117
0.20	0.1486	0.1666	0.1858
$\delta \pm$ (5 %)			
0.01	0.46376	0.55226	0.6520
0.05	0.2303	0.2776	0.3082
0.10	0.1974	0.22427	0.2532
0.20	0.13846	0.1555	0.1738
$\epsilon \pm$ (8 %)			
0.01	0.45593	0.54324	0.6417
0.05	0.21553	0.24973	0.28727
0.10	0.18892	0.21493	0.24299
0.20	0.13007	0.1639	0.18288
$\zeta \pm$ (10 %)			
0.01	0.4493	0.5356	0.6330
0.05	0.2061	0.2391	0.27548
0.10	0.17845	0.2034	0.23035
0.20	0.1484	0.1663	0.1804

γ_{\pm} (12 %)

m CuSO ₄ (m/Kg ⁻¹)	γ_{\pm} (12 %)		
	20°C	30°C	40°C
0.01	0.44097	0.5259	0.62197
0.05	0.1917	0.2229	0.2574
0.10	0.16983	0.1939	0.21964
0.20	0.14955	0.1676	0.17834

d.) Gráficas $D_m E_m^{\circ}$ vs. I

i) Para sistema acuoso.

ii) Para la mezcla acetona-agua

e.) Gráficas de γ_{\pm} vs. I

i) Para sistema acuoso.

ii) Para la mezcla acetona-agua

3.- Obtención de propiedades Termodinámicas de Transferencia.

a) Ecuaciones para las celdas electroquímicas.

$$\Delta_{tr} G^{\circ} = G^{\circ}(\text{agua}) - G^{\circ}(\text{acetona-agua})$$

$$\Delta_{tr} G^{\circ} = F [E_m^{\circ}(\text{agua}) - E_m^{\circ}(\text{acetona-agua})]$$

$$\Delta_{tr} S^{\circ} = \left(\frac{\partial \Delta_{tr} G^{\circ}}{\partial T} \right)$$

$$\Delta_{tr} H^{\circ} = \Delta_{tr} G^{\circ} + T \Delta_{tr} S^{\circ}$$

(En el apéndice D se describe el método de cálculo).

b) Tabla de resultados

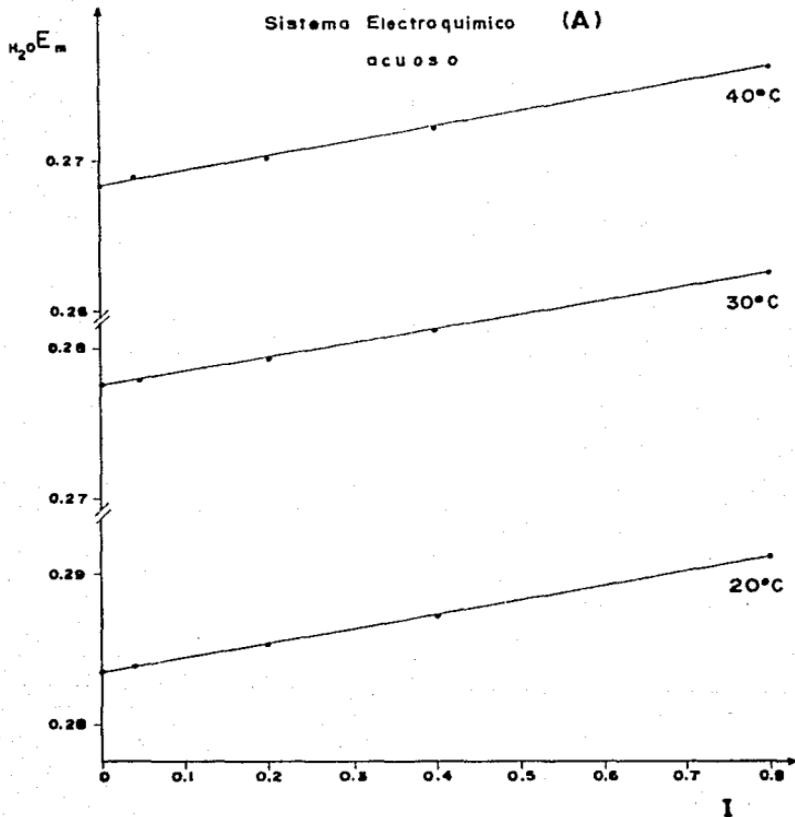
T A B L A 6

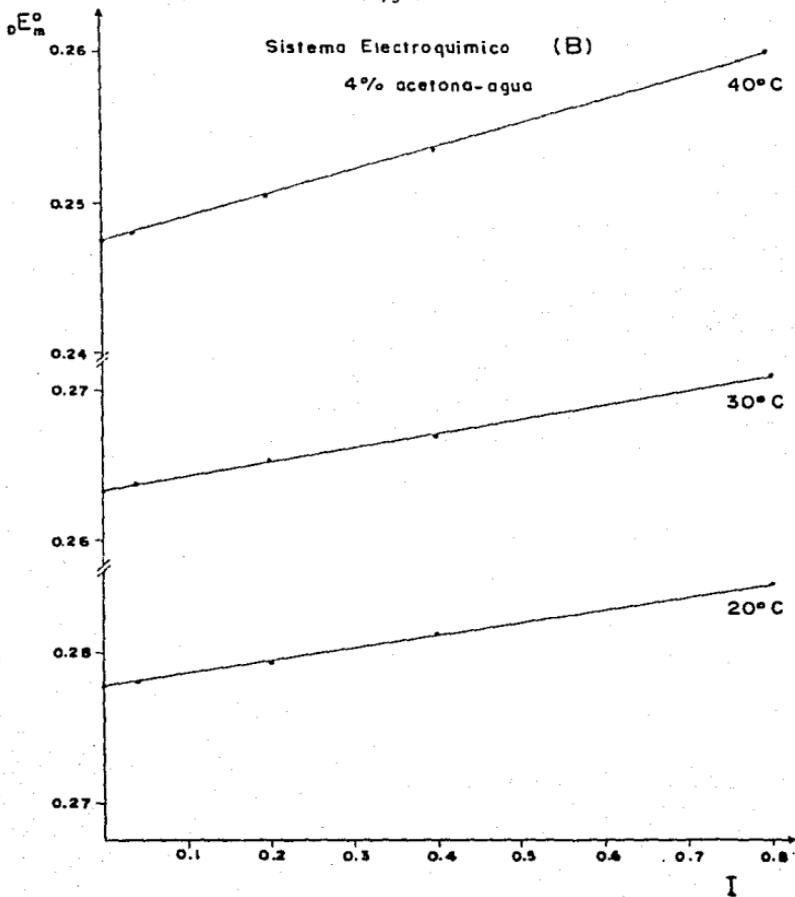
Cantidades Termodinámicas de Transferencia del CuSO_4 de sistema acuoso a mezclas de acetona-agua a 25°C . en la escala de fracción mol.

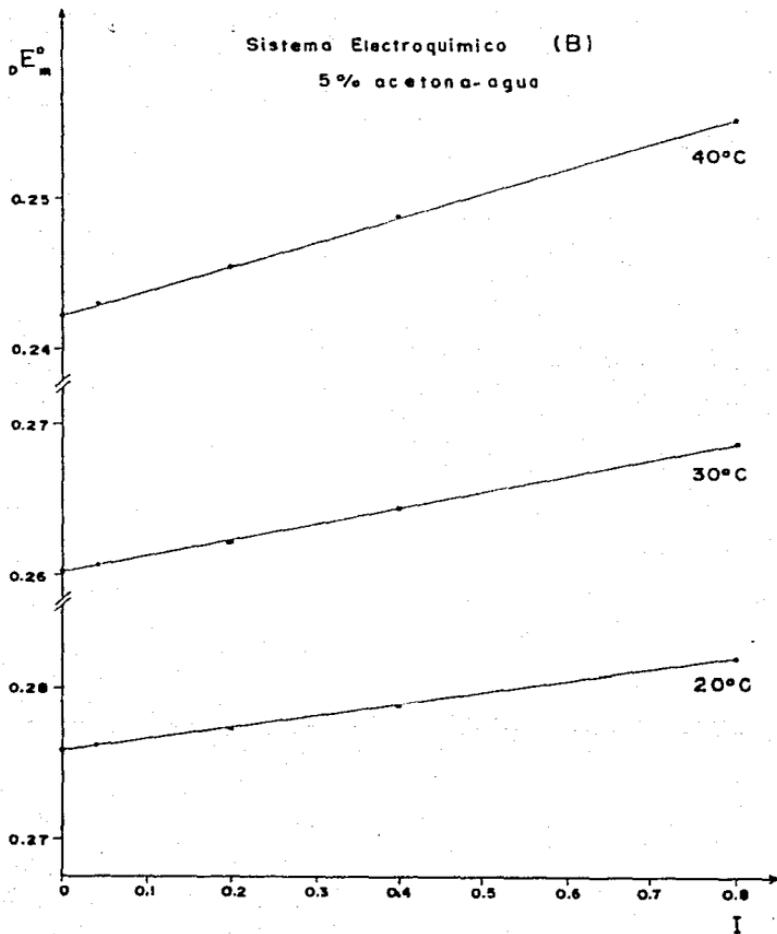
Acetona-agua (% peso)	$\Delta_{tr}G^\circ$	$\Delta_{tr}S^\circ$	$\Delta_{tr}H^\circ$
4 %	458.32	-35.608	-10153
5 %	592.20	-43.140	-12264
8 %	948.16	-70.660	-20109
10 %	1197.97	-85.215	-24196
12 %	1455.20	-102.193	-29000

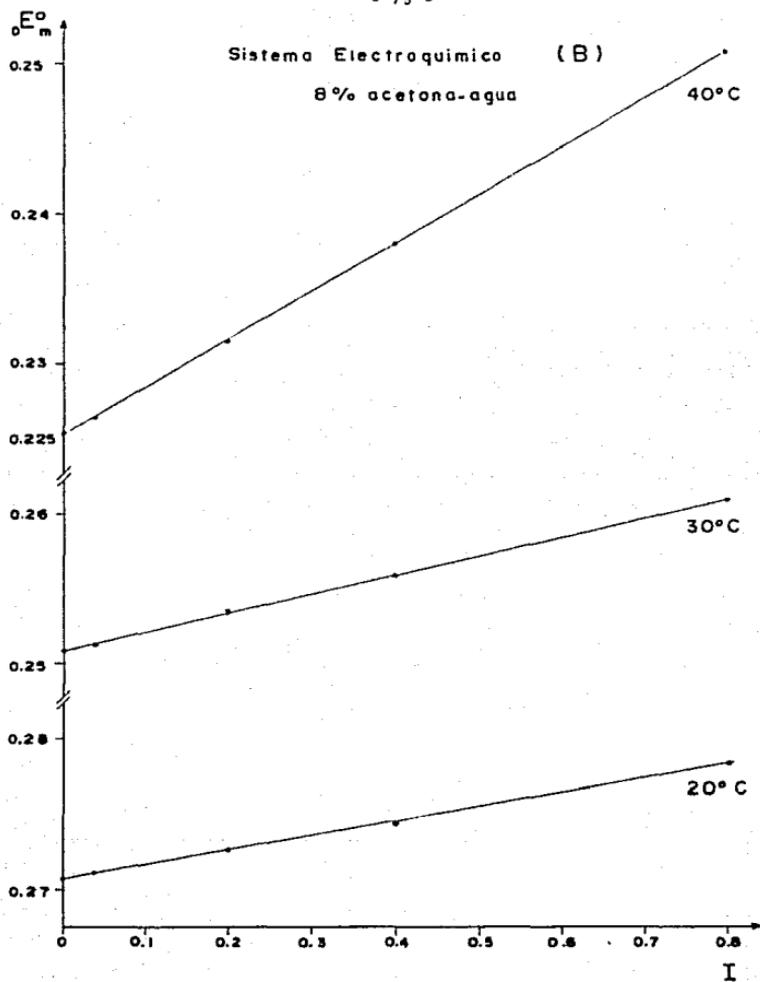
G R A F I C A S

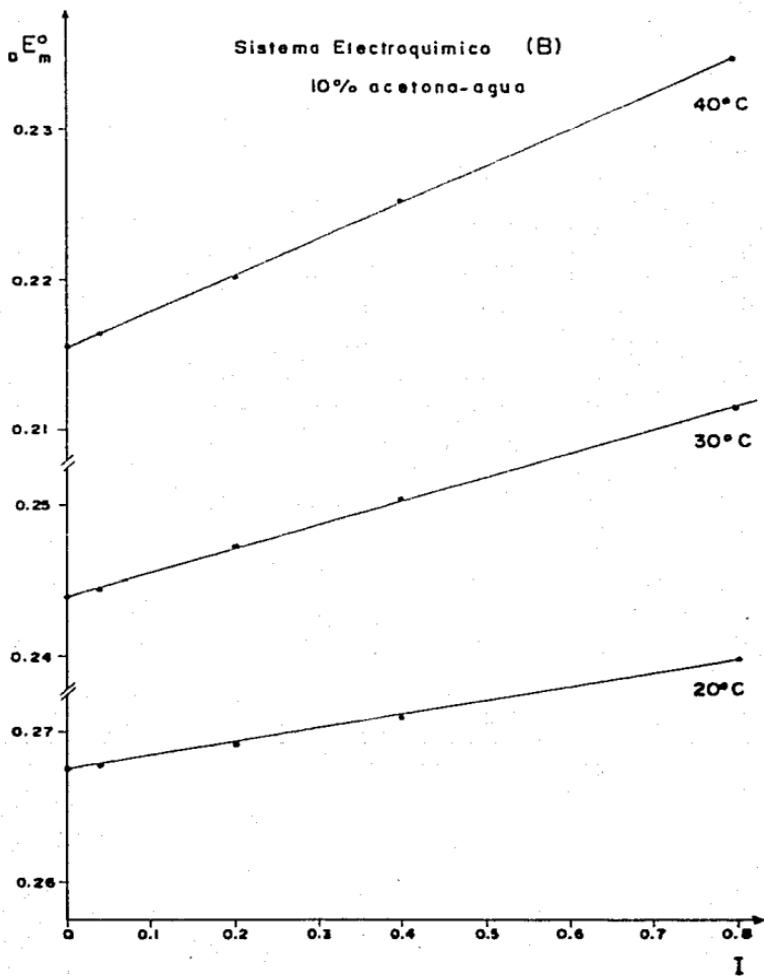
$D E_m^{\circ}$ vs. I





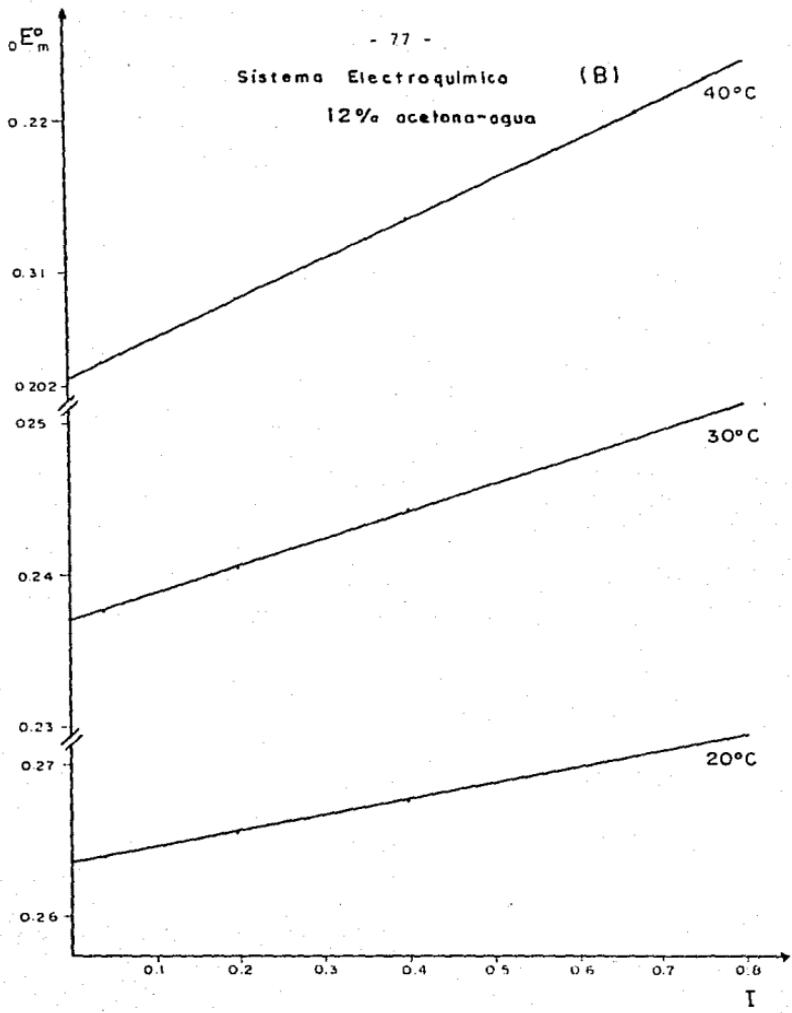






Sistema Electroquímico (B)

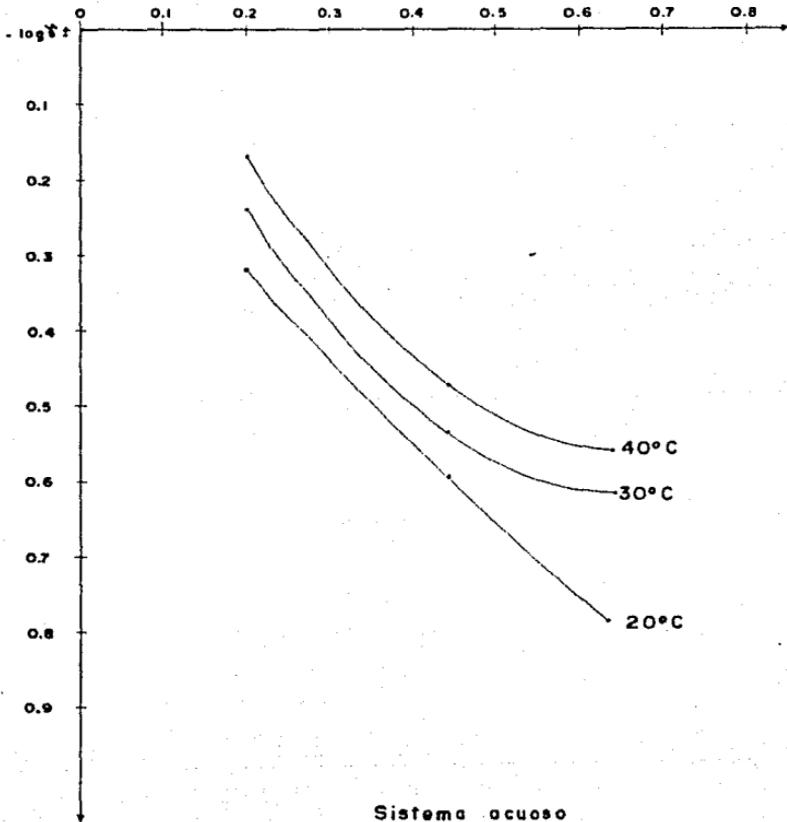
12% acetona-agua



G R A F I C A S

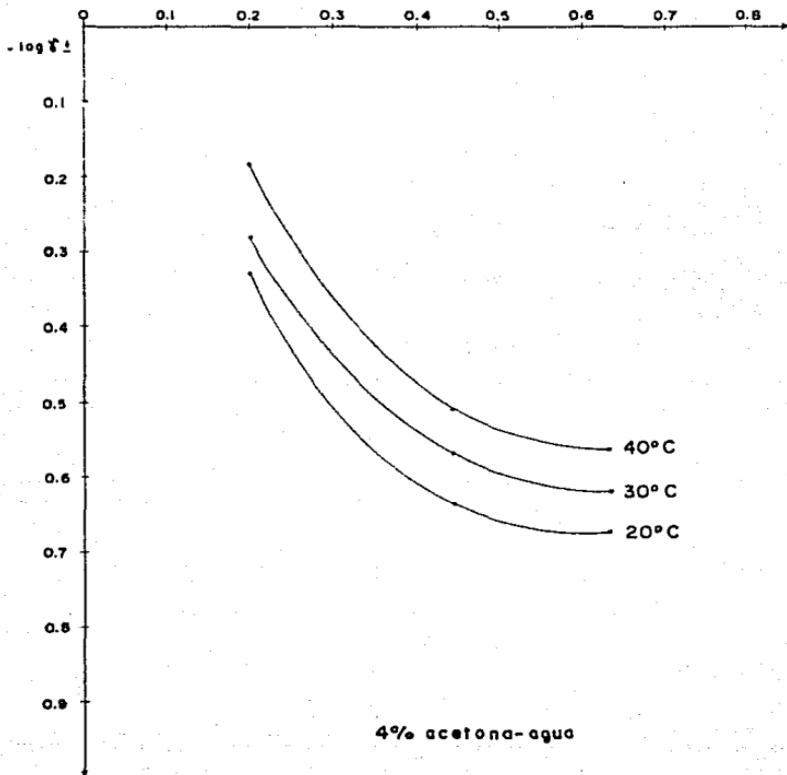
- LOG $\delta \pm$ vs. \sqrt{t}

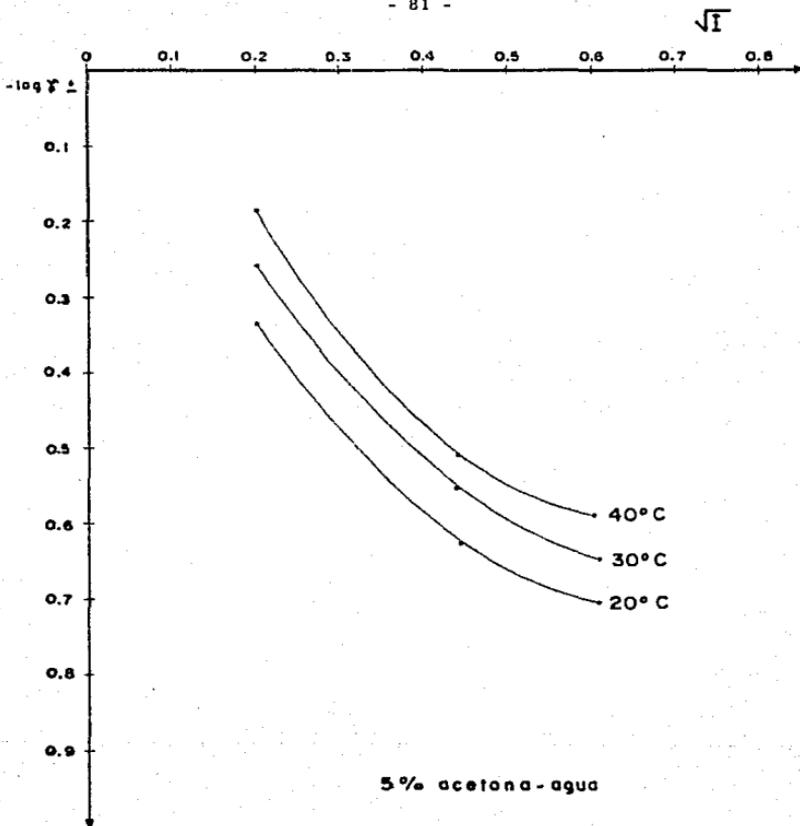
\sqrt{t}

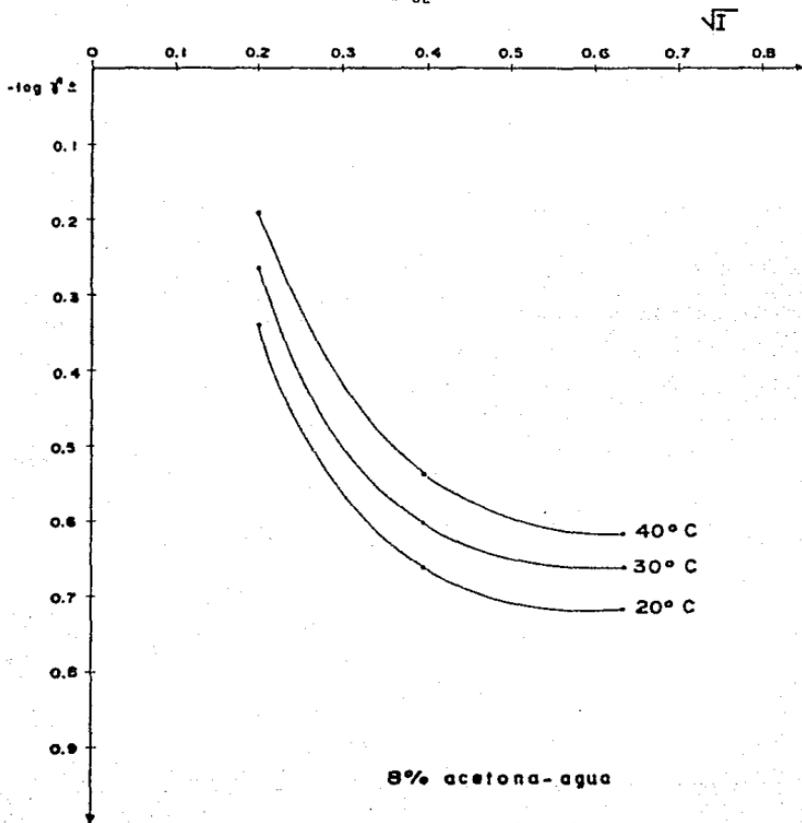


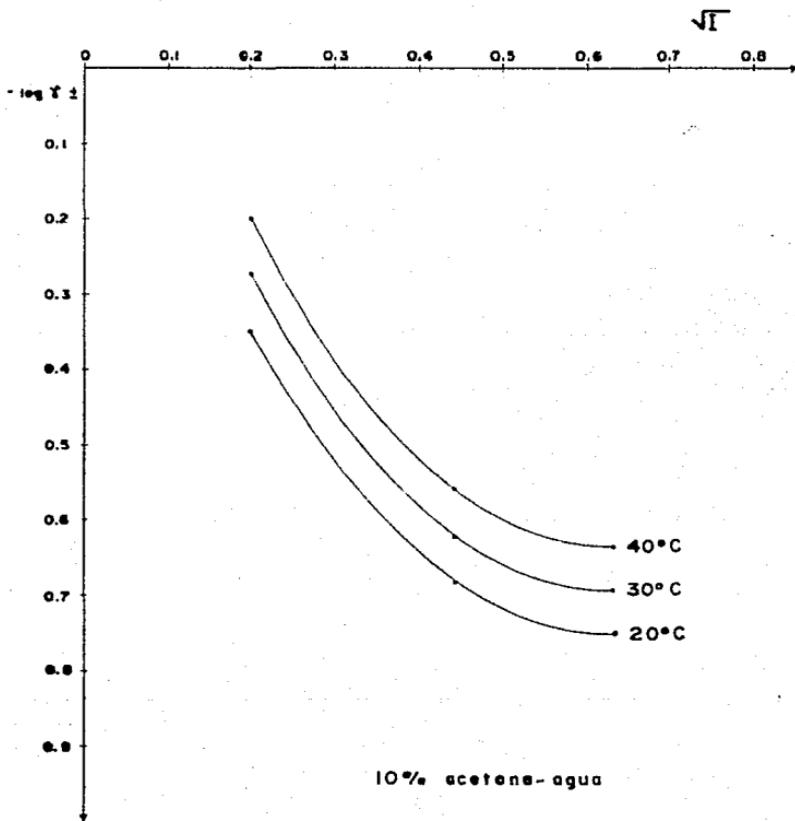
ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

\sqrt{t}

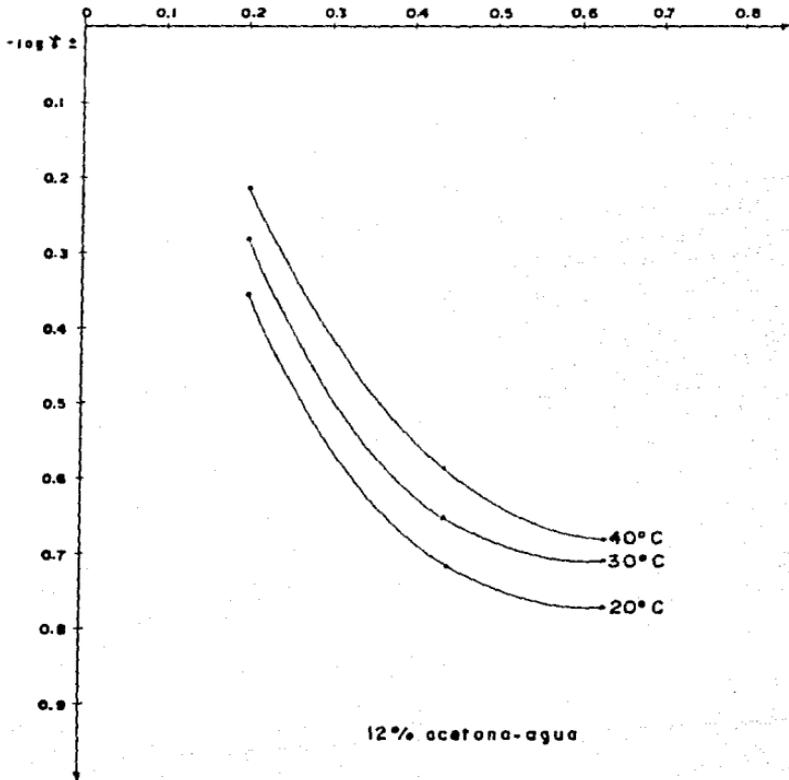








\sqrt{I}



CAPITULO VII

Análisis de Resultados

1. Separación de los constituyentes a la Energía libre de Transferencia.

a) Electrostática.

$$\Delta_{tr}G^{\circ}(el) = \left(\frac{N e^2}{2} \right) \left(\frac{1}{r^+} + \frac{1}{r^-} \right) \left(\frac{1}{D_S^*} - \frac{1}{\eta_W^*} \right) \quad (1)$$

$N = N^{\circ}$ de Avogadro. 6.023×10^{23}

$e =$ Carga del electrón

$r^+ = 1.28 \times 10^{-8}$ cm

$r^- = 2.89 \times 10^{-8}$ cm

$D_S^* =$ Constante dieléctrica de la mezcla

$D_W^* =$ Constante dieléctrica del agua.

T A B L A 1

acetona-agua (% peso)	$\Delta_{tr}G^{\circ}(el)$		
	20°C	30°C	40°C
4 %	65.490	67.680	72.730
5 %	83.415	88.265	91.562
8 %	136.080	144.358	149.695
10 %	172.50	183.157	189.880
12 %	210.00	223.140	231.290

b) No electrostática

$$\Delta_{tr}G^{\circ} = \Delta_{tr}G^{\circ} (el) + \Delta_{tr}G^{\circ} (no el.) \quad . \quad . \quad (2)$$

T A B L A 2

acetona-agua (% peso)	$\Delta_{tr}G^{\circ}$ (no el.)		
	20°C	30°C	40°C
4 %	203.416	591.440	908.340
5 %	287.880	729.985	1142.732
8 %	478.299	1118.072	1877.942
10 %	621.304	1397.071	2308.228
12 %	763.736	1684.020	2786.410

C O N C L U S I O N E S

En la tabla 9 se muestran que las energías libres -- estándar de transferencia $\Delta_{tr}G^\circ$ a 25°C desde agua hacia diferentes concentraciones de agua-acetona, es positiva, indicando que la transferencia de $CuSO_4$ de agua a agua-acetona es termodinámicamente más desfavorable conforme se incrementa la cantidad de acetona presente.

El proceso de transferencia se encuentra asociado -- con la transferencia de las especies cargadas: Cu^{2+} y SO_4^{2-} , desde el agua hacia la mezcla de acetona - agua.

En consecuencia, es de esperarse que este proceso -- consista de una contribución electrostática ($\Delta_{tr}G^\circ_{el}$) la cual se debe al cambio de la constante dieléctrica -- del medio, y otra contribución de naturaleza no electrostática ($\Delta_{tr}G^\circ_{nel}$) la cual proviene de las interacciones químicas específicas entre los iones y el disolvente dependiendo ésta de la naturaleza del disolvente. Es decir, podemos escribir:

$$\Delta_{tr}G^\circ = \Delta_{tr}G^\circ_{el} + \Delta_{tr}G^\circ_{nel} \quad \dots (1)$$

La contribución electrostática a la energía libre de Gibbs de transferencia la podemos calcular mediante la ecuación de Born:

$$\Delta_{tr}G^\circ_{el} = \left(\frac{N_e^2}{2} \right) \left(\frac{1}{r^+} + \frac{1}{r^-} \right) \left(\frac{1}{D_{H_2O}^*} - \frac{1}{D_M^*} \right) \quad \dots (2)$$

en donde N es el número de Avogadro, e es la carga del electrón, r^+ y r^- son los radios de los iones:

$$r^+ = 1.28 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad ; \quad r^- = 2.89 \times 10^{-8} \text{ c},$$

$D^*_{H_2O}$ y D^*_M son las constantes dieléctricas del agua y de las mezclas respectivamente.

Las constantes dieléctricas de la mezcla se obtuvieron de los datos de: Gosta Akerlöf, Journal of American Chemical Society 11, 54 (1932) 4125-4130.

Una vez que hemos estimado $\Delta_{tr}G^{\circ}_{el}$ a partir de la ec. (2). $\Delta_{tr}G^{\circ}_{nel}$ se puede evaluar a partir de la ec. (1).

Los valores de $\Delta_{tr}G^{\circ}_{el}$ y $\Delta_{tr}G^{\circ}_{nel}$ que hemos obtenido a diferentes temperaturas y composiciones de la mezcla, se reportan en las tablas 10 y 11.

La tabla 11 nos muestra que la $\Delta_{tr}G^{\circ}_{nel}$ tiende a incrementarse conforme aumenta la cantidad de acetona presente.

Esto nos indica que la transferencia del $CuSO_4$ de agua hacia acetona-aqua no es favorecida por el lado de las interacciones químicas, y esto nos indica que todas las mezclas son más ácidas que el agua pura.

En cambio en $T \Delta_{tr}S^{\circ}$ es similar al cambio en $\Delta_{tr}H^{\circ}$. La disminución de $\Delta_{tr}H^{\circ}$ está asociado con las interacciones ión-disolvente formadoras de estructura.

Un análisis de los datos de $\Delta_{tr}^{S^0}$ de la tabla 9 está de acuerdo con los resultados anteriores, es decir el efecto neto de formación de estructura se manifiesta para valores negativos de $\Delta_{tr}^{S^0}$ y este tiende a ser -- mayor conforme aumenta la cantidad de acetona, o sea, -- el efecto de formación de estructura por parte de los -- iones se incrementa por el campo iónico fuerte en me--- dios de constante dieléctrica baja.

A P E N D I C E A

Soluciones Ideales.

Se describirá lo que significa una solución ideal, ya que de ésta se derivan las ecuaciones aplicables a soluciones reales.

En cualquier solución, las propiedades del solvente; la presión de vapor y su punto de ebullición quedan modificadas al agregarle un soluto. Esta modificación es debida a los números relativos de soluto y de disolvente así como de las fuerzas intermoleculares entre las distintas moléculas. En soluciones reales las intensidades de las fuerzas intermoleculares van desde débiles atracciones de Van der Waals hasta fuertes interacciones dipolo-dipolo, e ión-dipolo.

En una solución ideal, las fuerzas de atracción de las partículas de soluto y las de solvente son iguales entre sí. Las propiedades de una solución ideal de un conjunto dado de componentes depende unicamente de su concentración. Las soluciones ideales obedecen la ley de Rault en todo el rango de concentraciones. Las soluciones reales, generalmente muestran grandes desviaciones de la ley de Rault, pero tienden a aproximarse a ella cuando las concentraciones de soluto son pequeñas.

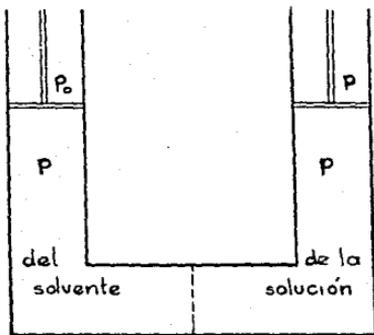
Para soluciones diluidas que contienen solutos no volátiles se presentan 4 fenómenos en los cuales depende unicamente el número de partículas en solución y no de la naturaleza de éstas.

Estas propiedades nos proporcionan métodos valiosos de determinación del peso molecular de las sustancias disueltas y la posibilidad de evaluar cierto número de cantidades termodinámicas de suma importancia.

Presión Osmótica

Cuando dos soluciones de solvente puro se hallan separadas por una membrana semipermeable y se encuentran en equilibrio, esto es $P_1 = P_2$, y le agregamos una cantidad pequeña de soluto en una de las porciones, se observa que el solvente puro tiende a pasar a través de la membrana a la solución, al diluirla el pistón donde se encuentra la solución tiende a moverse hacia arriba; este movimiento se detiene al aplicar una presión sobre éste, a fin de mantenerlo en su posición original, es decir, en equilibrio.

Por lo que la presión osmótica de una solución la definimos como la presión mecánica que se aplica a la solución para evitar el movimiento desde el solvente puro a la solución a través de la membrana.



Descenso de la Presión de Vapor.

Cuando se hace una solución, la presión de vapor siempre tenderá a descender con respecto a la presión de vapor del solvente puro.

La ley de Rault está definida por:

$$P = P^\circ N_1$$

N_1 = Fracción mol del solvente

N_2 = Fracción mol del soluto

P° = Presión de vapor del solvente puro

P = Presión de vapor de la solución.

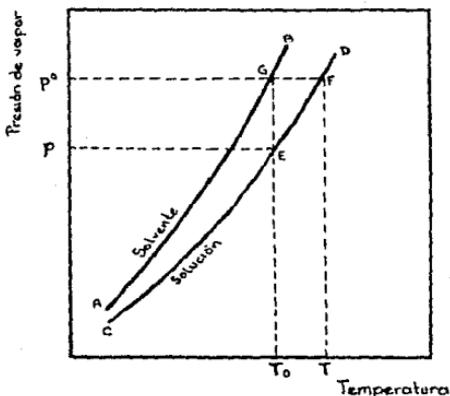
como $1 - N_1 = N_2$

N_1 en una solución siempre es menor a la unidad, por lo -- que P en estas circunstancias siempre debe ser menor a P° .

Aumento del punto de ebullición.

Cuando se realizan soluciones con solutos no volátiles, éstas hervirán a temperaturas más elevadas que las del solvente puro. Esto dependerá tanto de la naturaleza del solvente como de la concentración del soluto.

Si se realiza una gráfica de presión de vapor vs. temperatura, y apoyando la propiedad anterior - descenso en la presión de vapor -; la curva obtenida para la solución quedará debajo de la obtenida para el solvente puro.



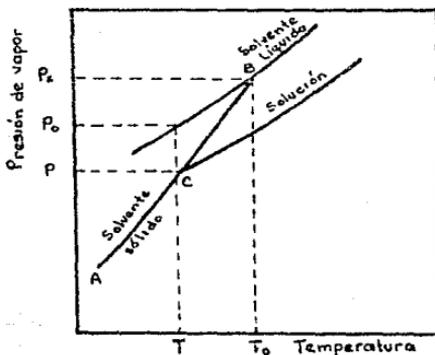
Por lo que según se observa en la gráfica, para una misma P^0 la solución debe hervir a una temperatura mayor que la del solvente puro.

Descenso del punto de congelación.

Cuando una solución se enfría a tal grado que llega a la temperatura de congelación, el solvente sólido comienza a separarse de tal manera que la solución se hallará en equilibrio con el solvente sólido.

Si nuevamente se hace una gráfica de la presión de vapor vs. temperatura, la fase sólida y líquida del solvente se hallará en equilibrio a P_s en el punto B,

Como la presión de vapor de la solución es menor -- que en el caso del solvente puro, entonces la curva obtenida quedará debajo de ésta. El equilibrio entre la curva de la solución y la del solvente sólido quedará a una presión de vapor P y a una temperatura menor que T_0 .



El descenso del punto de congelación de una solución está definida por:

$$T_f = T_0 - T$$

A P E N D I C E B

Método de calculo para la obtención de

$$D E^{\circ}_m$$

Para obtener los valores de $D E^{\circ}_m$:

1º Se hicieron determinaciones potenciométricas obteniéndose las FEM's (E observadas) a distintas temperaturas y concentraciones.

2º Se calculó el valor de E° por medio de la siguiente ecuación.

$$E^{\circ} = E_{obs.} + 2K \log m - \frac{A'' I^{1/2}}{1 + B'' I^{1/2}} - 2K \log(1 + 0.002mM_D)$$

3º Se hace el cálculo de $D E^{\circ}_m$ mediante una gráfica de E° vs. m. en base a la siguiente ecuación.

$$E^{\circ} = D E^{\circ}_m + 2kbm$$

donde por extrapolación de la gráfica para $m=0$, se obtiene para el sistema acuoso como para la mezcla de acetona-agua expresada en molalidades.

4º Se calcula $D E^{\circ}_x$ (FEM expresada en fracción mol), - por medio de la siguiente ecuación:

$$D E^{\circ}_x = D E^{\circ}_m + \frac{RT}{F} \ln \frac{18.016}{M_D}$$

M_{H_2O} = 18.016 peso molecular del agua.

M_D = peso molecular de la mezcla.

A P E N D I C E C

Descripción de un ejemplo para la determinación de

$$E^{\circ}_{D^{\circ}m}$$

Con las siguientes condiciones:

$$T = 20^{\circ}\text{C}$$

$$m = 0.01 \text{ g/kg de solución}$$

$$\% = 8\% \text{ de acetona en agua}$$

Se obtuvieron los siguientes resultados:

$$E_{\text{obs.}} = 0.40508 \text{ v}$$

$$E^{\circ} = E_{\text{obs.}} + 2K \log m - \frac{A'' I^{1/2}}{1+d B'' I^{1/2}} - 2K \log (1+0.002 m M_D) \quad (1)$$

sustituyendo los valores en la ec. (1) se obtiene:

$$\text{para } K = RT \ln 10/F = 1.98726)(2.3026)(293)/23062.3$$

$$K = 581.35 \times 10^{-4} \text{ v}$$

$$A'' = 0.54627$$

$$B'' = 3.35 \times 10^{-7}$$

$$I = 4m = 0.004$$

$$M_D = 19.067973 \text{ g/mol}$$

$$d = 1 \times 10^{-4}$$

$$E^{\circ} = 0.40508 + 2(581.35 \times 10^{-4}) \log 0.01 - \frac{(0.5429)(0.04)^{1/2}}{1 + 1 \times 10^{-4}(3.35 \times 10^{-7})(0.04)^{1/2}}$$

$$- 2(581.35 \times 10^{-4}) \log 1 + 0.002(0.01)19.068$$

$$E^{\circ} = -0.3423 \text{ v}$$

Graficando E° vs. m cuando $m=0$ obtenemos $E^{\circ}_{D^{\circ}m}$

$$E^{\circ}_{D^{\circ}m} = 0.2708 \text{ v a } 20^{\circ}\text{C y al } 8\% \text{ de la mezcla acetona-agua.}$$

Para obtener el valor de $D E^{\circ}_m$ expresado en fracción mol se tiene la siguiente ecuación:

$$D E^{\circ}_x = D E^{\circ}_m + RT/F \ln 18.016 / M_D$$

$$D E^{\circ}_x = 0.2708 + \frac{(1.98726)(293)}{23062.3} \ln 18.016 / 19.068$$

$$D E^{\circ}_x = 0.27008 \text{ v.}$$

A P E N D I C E D

Método de cálculo para la obtención de propiedades termodinámicas

Con los valores obtenidos de las Fem's estandar ---- tanto del agua como de la mezcla agua-acetona, mediante -- la siguiente ecuación se logró obtener la energía libre -- estandar:

$$\Delta_{tr}G^{\circ} = F \left[E^{\circ}_m(\text{agua}) - E^{\circ}_m(\text{acetona-agua}) \right]$$

Para calcular otra de las propiedades termodinámicas la entropía, se trabajó con la siguiente ecuación:

$$-\Delta_{tr}S^{\circ} = \left(\frac{\partial \Delta_{tr}G^{\circ}}{\partial T} \right)$$

Por medio de una gráfica de $\Delta_{tr}G^{\circ}$ & $1/T$ se lograron obtener los valores de $\Delta_{tr}S^{\circ}$

Con los resultados obtenidos de las dos propiedades anteriores y el empleo de la siguiente ecuación, nos da -- los valores a 25°C de la entalpía estandar

$$\Delta_{tr}H^{\circ} = \Delta_{tr}G^{\circ} + T\Delta_{tr}S^{\circ}$$

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Parker, A.J. Electroquímica Acta Vol.21 671-679(1976).
- 2.- Feakins, D.; Lawrence, K.C. Journal Chem. Soc. (A)
1458-1462 (1967).
- 3.- Andrews, A.L. Journal Chem. Soc. (A)1486-1492 (1968).
- 4.- Kaifidas, C. J. of Chem. and Engineering Data Vol. 19
No. 3 201-205 (1974).
- 5.- Pohorille, A; et al Methods Enzymol 127 64-78 (1986).
- 6.- Marcus, Y.; Pure Appl. Chem. 58 (12) 1721-1736 (1986).
- 7.- Villamanan, M. et al J. Chem. Eng. Data 29 (4) 429-431
(1984).
- 8.- Chem, Ch.;Britt, H. et al AIChE Symp. Ser. 79 (229)
126-134 (1983).
- 9.- Parker, A.J. Chemical Review 69 1 (1969)
- 10.- Feakins, D.;Voice, P. J. Chem. Soc. Faraday Trans 68
1390 (1972)
- 11.- Singh, P.; Parker, A.J. J. of Solution Chemistry Vol.11
No. 7 495-509 (1982).
- 12.- Fundamentos de la electroquímica teórica
Damaskin, B.
Ed. Mirr URSS 1980.

- 13.- Electrochemistry
Milazzo Giulio
Elsevier publishing Co.
New York 1963.
- 14.- Modern electrochemistry
Bockris John
Vol. I
3a. Ed. 1977.
- 15.- Experimental electrochemistry for chemists
Sawyer Donald T.
John Wiley & Sons
Wiley-Interscience publications.
New York 1974.
- 16.- Chemical Thermodynamics
Wall Frederick T.
Cap. XVII
W. H. Freeman and. Co. Inc.
1958.
- 17.- Electrochemistry
Davis C. W.
William Clowes & Sons.
London 1967.
- 18.- Electrolyte Solutions
Robinson R.A.
Butterworths
2a. ed. London 1959.

- 19.- Principles and applications electrochemistry
Koebler, W.A., Grighton, H.J.
John Wiley and Sons Inc.
Third ed. New York 1935.
- 20.- Electrochemical methods. Fundamentals and applications
Bard, Allen J.; Fauler, Larry R.
John Wiley and Sons Inc.
New York 1980.
- 21.- La química de los disolventes no acuosos
Trémillon, Bernard
Cap. I y V
Ed. Ballarta
Barcelona 1973.
- 22.- Procesos fisicoquímicos y mezclas de disolventes
Mixed aqueous
Feakins, D.
Heineman Educational LTD
1967.
- 23.- Blokhra, R.L.; Sehgal, Y.P. Electroquímica Acta
Vol. 21 , (1976) 1079-1083.
- 24.- Rao, V.S.; Kaidas, C. Journal of Chemical and
Engineering Data Vol. 21 No.3 (1976) 314-317.
- 25.- Andrzej Lewandowski. Electroquímica Acta, Vol.29
No. 4 (1984) 547-550.

- 26.- Lewandowski, A. *Electrochimica Acta* 29 (1984) 547
- 27.- Lewandowski, A. *Electrochimica Acta* Vol. 30 No.3:
(1985) 311-313.
- 28.- Coetzee, J. F.; Istone W.K. *Analyt. Chem.* 52-53
(1980).
- 29.- Cox, B.G.; Parker, A.J. *Journal Am. Chem. Soc.* 95
(1973) 1010.
- 30.- Cox, B.G.; Parker, A.J. *J. Phys. Chem.* 78 (1984)
1731.
- 31.- Lewis, G.N.; Lacey, W.N. *J. Am. Chemical Soc.* 36
(1914) 864.
- 32.- Kundu, K.K.; Parker, A.J. *Solution Chem.* 10 (1982)
847.
- 33.- Wakkad, S.E.S.E.1 *J. of Chemical Soc.* (1950) -
3563-3566.
- 34.- Mousa, A *J. of Chemical Soc.* (1950) 403-404.