

00577.  
2ej. 2.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**DETERMINACION DE LA FUNCION DE  
STREHLOW  $[R_o(Cl)]$  EN DISOLUCIONES  
ACUOSAS CONCENTRADAS EN ION  
CLORURO CON ELECTRODO DE  
PASTA DE CARBONO**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS  
(QUIMICA ANALITICA)**

**P R E S E N T A**

**ALBERTO ROJAS HERNANDEZ**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**MEXICO**

**CIUDAD UNIVERSITARIA**

**1988**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## RESUMEN.

Una de las hipótesis extratermodinámicas más conocidas y utilizadas para poder establecer una correlación entre las propiedades termodinámicas de iones entre disoluciones con diferente disolvente es la de Strehlow.

Clasificada como una de las hipótesis de análogos ion-molécula, establece que el potencial normal de un par redox que intercambia un electrón y que está formado por una molécula de gran tamaño y uno de sus análogos estructurales iónicos es invariante entre los diferentes disolventes.

Al aplicar la hipótesis al estudio de una celda electroquímica especialmente construida para el efecto puede obtenerse la función de Strehlow para cada ion, como una medida del inverso del logaritmo de su actividad.

En este trabajo se determina experimentalmente la función de Strehlow para el ion cloruro  $[R_0(Cl)]$  de disoluciones acuosas concentradas de electrolitos del tipo  $MCl_m$  por voltamperometría de barrido triangular del ferroceno (Fc) en electrodo de pasta de carbono conductor con aglutinante constituido por el mismo electrolito y utilizando como referencia a un electrodo de calomel *in situ*.

Asimismo se estudia el paralelismo de su función análoga  $[xR_0(Cl)]$ , obtenida con el derivado 1,1'-dihidroximetilferroceno, con el fin de analizar la congruencia de la hipótesis de Strehlow. Un estudio similar con los derivados 1,1'-diacetilferroceno y 1,1'-ferrocendicarboxilato de metilo no pudo hacerse por no haber obtenido el comportamiento electroquímico esperado.

El análisis de la función  $R_0(Cl)$  obtenida por este método se hizo con la ayuda de los resultados de la ley de Zdanovskii y de la teoría de hidratación de Robinson y Stokes, extendidas para iones.

Al comparar los resultados experimentales obtenidos con actividades de electrolitos encontradas en la literatura, mediante el análisis establecido, se concluyó que la función  $R_0(Cl)$  obtenida no puede interpretarse en términos de actividades de iones o de electrolitos, lo que parece estar relacionado con desviaciones químicas que sufre el electrodo de calomel *in situ* en las disoluciones estudiadas.

Es necesario entonces estudiar las funciones de Strehlow para otros iones con el método voltamperométrico sobre el electrodo de pasta de carbono conductor para confirmar si puede ser considerado como un método alternativo para estimar actividades de electrolitos y de iones.

## ABSTRACT.

One of the best known extrathermodynamic hypothesis used to correlate ion thermodynamic properties between solutions with different solvents is that of Strehlow.

It is classed as one of the ion-molecule analogous hypothesis and it suggests that the standard potential of a redox couple that exchange only one electron with a large molecule and one of its ionic structural analogues is the same for all solvents.

With an electrochemical cell specially mounted, a Strehlow function can be obtained for each ion, like a logarithmic measure inverse of its activity, when the hypothesis is applied.

In this work, the Strehlow function for the chloride ion ( $R_0(\text{Cl})$ ) in aqueous solutions of concentrated electrolytes like  $\text{HCl}_m$  is determined by triangle sweep voltammetry of ferrocene (Fc) in the carbon paste electrode, joined with the corresponding aqueous electrolyte, and using a calomel electrode *in situ* as a reference.

It has been studied too the parallelism degree of the analogous Strehlow function [ $\chi R_0(\text{Cl})$ ], obtained with 1,1'-dihydroxymethylferrocene. The same study with 1,1'-diacetylferrocene and 1,1'-dimethylferrocenedicarboxylate cannot be accomplished for deviations to the electrochemical behaviour expected.

Zdanovskii's rule and the hydration theory of Robinson & Stokes extended for ions were used in the  $R_0(\text{Cl})$  function obtained analysis.

Comparison of experimental results and electrolyte activities founded on literature let to conclude that the  $R_0(\text{Cl})$  obtained cannot be easily understood in terms of ion or electrolyte activities, may be for chemical deviations in the calomel electrode *in situ* present in the studied solutions.

## INTRODUCCION

Tal vez la más famosa teoría en el campo de las disoluciones de electrolitos sea la de Debye-Hückel (1923). Sin embargo, el estudio de las propiedades, comportamiento y estructura de las disoluciones altamente concentradas en iones constituye un tema de actualidad ya que muchas operaciones de interés técnico y científico se llevan a cabo en estos medios y aún quedan muchas incógnitas por resolver.

La teoría de Debye-Hückel desencadenó una gran cantidad de trabajos basados en modelos electrostáticos que pueden considerarse entonces como sus descendientes. Todos ellos han tratado de mejorar los logros que entusiasmaron a los investigadores de la década de 1920 en ese campo. Sin embargo, a pesar de los esfuerzos por mostrar la generalidad de esos planteamientos, los modelos electrostáticos comúnmente utilizan cálculos complicados que además requieren del conocimiento de gran cantidad de parámetros experimentales que todavía se desconocen para muchas sustancias y que resultan de aplicación muy restringida en la mayoría de los casos.

Los modelos derivados de la teoría de Debye-Hückel simplificada y aun métodos empíricos se caracterizan por utilizar coeficientes de actividad de concentración dependientes de la fuerza iónica y de los llamados coeficientes de interacción. Esto es, para poder determinar el comportamiento termodinámico de disoluciones concentradas de electrolitos es necesario conocer la fuerza iónica y los coeficientes de interacción de los diferentes componentes de la disolución y así poder definir su actividad.

Paralelamente, aunque menos difundidos, existen otros métodos para abordar el problema de caracterizar las disoluciones concentradas de electrolitos. Por ejemplo, para sistemas que siguen la ley de Zdanovskii puede demostrarse que las propiedades termodinámicas y algunos parámetros fisicoquímicos (como los coeficientes de actividad de electrolitos) pueden ser referidos a disoluciones binarias isoactivas (de igual actividad de disolvente). Para el caso de disoluciones acuosas, los coeficientes de actividad de concentración se vuelven entonces dependientes de la actividad de agua y de la suma de concentraciones estequiométrica de los componentes del sistema. (Cf. Frolov (1981)).

Cabe subrayar también los esfuerzos por comprender las desviaciones a la idealidad de los sistemas con teorías que sostienen que éstas no pueden ser explicadas solamente con los efectos de interacciones electrostáticas ya que también debe ser importante el efecto de las interacciones químicas de corto alcance entre los electrolitos y el disolvente. Estas ideas constituyen el punto de partida de las llamadas teorías de hidratación que, pese a ser bastante antiguas en su concepción, no han podido formularse tan rápidamente como se desearía.

## Introducción 2

Otra forma de abordar el estudio de las disoluciones concentradas de electrolitos es por medio de la definición de un estado estándar para el disolvente que considera un sistema de cierta composición particular en el electrolito, como lo señalan Ginstrup (1970) y Johansson (1975). De esta forma, la disolución concentrada del electrolito que tiene la composición del estado estándar puede considerarse como el disolvente.

Esto tiene ciertas ventajas para estudiar los procesos fisicoquímicos que se dan en el sistema cuando algunos de los componentes prácticamente se mantienen en concentración invariable, aunque el estado estándar se hace dependiente de las concentraciones de los componentes mayoritarios por lo que, para esas especies dentro de ese sistema, no es necesario definir coeficientes de actividad.

Sin embargo, si se desea comparar las diferencias en las propiedades fisicoquímicas de disolventes cuya definición considera las mismas sustancias pero diferentes concentraciones en los componentes mayoritarios, éstas se deben entonces a la diferencia en el estado estándar y pueden ser explicadas a través de coeficientes de actividad de transferencia de disolvente.

El conocimiento de estos coeficientes de actividad permite establecer la correlación de propiedades fisicoquímicas de los disolventes. Esto es, si se conocen los coeficientes de actividad de transferencia del agua a otros disolventes para una sustancia, las propiedades de esa sustancia determinadas en agua pueden extrapolarse a los otros disolventes, debidamente corregidas. Esto ahorra entonces una gran cantidad de trabajo experimental, sobre todo en el caso de iones individuales, cuando se puede demostrar la existencia de una estructura funcional aditiva para los mismos.

La correlación de propiedades termodinámicas de disolventes, que dependen de especies moleculares, puede hacerse directamente porque en ese caso los coeficientes de transferencia pueden determinarse experimentalmente. Sin embargo, efectuar la correlación de propiedades dependientes de iones no puede hacerse directamente ya que los coeficientes de transferencia de iones no pueden determinarse experimentalmente.

Como en ocasiones es necesario establecer una correlación de ese tipo de propiedades entre diferentes disolventes es preciso recurrir a ciertas hipótesis extratermodinámicas acerca de la solvatación de especies o sistemas de referencia. Con estas hipótesis se pueden obtener experimentalmente funciones de transferencia para iones, de las cuales las más conocidas son la de Hammett (1932) y la de Strehlow (1966). Si las funciones de transferencia obtenidas experimentalmente no refutan las hipótesis extratermodinámicas entonces pueden ser utilizadas para realizar la correlación de propiedades que se requiere.

### Introducción 3

Se han utilizado hipótesis extratermodinámicas para establecer correlación de propiedades relacionadas con iones en disolventes moleculares que a lo más presentan poca autoionización. Sin embargo, utilizar hipótesis extratermodinámicas para hacerlo en disolventes iónicos no es tan frecuente.

¿Es posible formular una hipótesis extratermodinámica para establecer correlación de escalas de potencial eléctrico o de pH entre disoluciones acuosas concentradas en algún electrolito con las del agua pura?

La respuesta a esta pregunta no resulta evidente ya que generalmente las sustancias que se utilizan como especies de referencia en las hipótesis extratermodinámicas pueden tener interacciones electrostáticas que afectan severamente las energías de solvatación de los iones, dependiendo de la concentración y naturaleza del electrolito que se toma como disolvente. Esto es, las interacciones electrostáticas entre los iones del electrolito y los iones que se encuentran dentro de la referencia de las funciones de transferencia pueden depender de la concentración y naturaleza del electrolito, por lo que su solvatación se ve afectada por estas interacciones.

+++++

En este trabajo se determina la función de Strehlow para el ion cloruro [ $R_0(\text{Cl})$ ] en sus disoluciones acuosas concentradas, utilizando para ello electrodos conductores de pasta de carbono. Esto se hace con el fin de poder establecer una correlación de valores de pCl en este tipo de sistemas, dado el interés que presentan en hidrometalurgia y procesos de separación.

Sin embargo, no hay que olvidar que para que la función  $R_0(\text{Cl})$  pueda usarse con ese fin, la hipótesis extratermodinámica de Strehlow no debe presentar contradicciones con el experimento.

El objetivo de este trabajo es precisamente analizar si la hipótesis de Strehlow puede refutarse experimentalmente para las disoluciones acuosas concentradas en iones cloruro y entonces concluir si la función  $R_0(\text{Cl})$  obtenida experimentalmente puede utilizarse como un buen estimador del pCl en esos sistemas.

Para poder comprender los conceptos utilizados, el trabajo comienza con una sección de fundamentos teóricos en las dos áreas de influencia directa del mismo: la Química de los Disolventes No Acuosos y la Electroquímica. Posteriormente se hace un resumen de los resultados experimentales obtenidos. Por último, se presentan y discuten esos resultados para llegar a las conclusiones, que se muestran en un capítulo aparte para darles mayor relevancia.

FUNDAMENTOS TEORICOS.....4

CONTENIDO.

2.1. - El agua y los disolventes no acuosos.....	5
2.1.1. - ¿Qué es un disolvente?.....	5
2.1.2. - Los coeficientes de actividad de concentración.....	6
2.1.3. - Algunas teorías y leyes relacionadas con los coeficientes de actividad de concentración.....	10
2.1.4. - Los coeficientes de actividad de transferencia de disolvente.....	14
2.1.5. - Los coeficientes de actividad para iones: problemas y convenios.....	18
2.2. - Conceptos de electroquímica.....	25
2.2.1. - La Electroquímica como una herramienta de estudio de los disolventes no acuosos.....	25
2.2.2. - La voltamperometría de barrido triangular sobre electrodo de pasta de carbono conductor.....	25



## Teoría 2

### 2.1.-Disolventes no acuosos.

#### 2.1.1.- ¿Qué es un disolvente?

El disolvente por antonomasia es el agua. El agua es una de las sustancias más abundantes sobre la corteza terrestre y que nos resulta de vital importancia. Desde hace mucho tiempo el agua se utiliza como medio en el que pueden efectuarse reacciones químicas.

El estudio de los disolventes no acuosos es un campo importante en la Química ya que abre muchos caminos a las operaciones clásicas relacionadas con esa ciencia.

Actualmente pueden efectuarse en otros disolventes procesos que podían o no llevarse a cabo sólo en agua.

También el desarrollo tecnológico ha permitido utilizar nuevos disolventes con las características de pureza y seguridad necesarias para obtener datos reproducibles y confiables.

Por todo lo anterior el estudio y la aplicación de los disolventes no acuosos ha ido en aumento como recurso de los investigadores para explorar una química diferente en cada disolvente.

Pero, ¿qué es un disolvente? Esta es una pregunta básica en Química y que puede tener muchas respuestas. Lo más común es que si se tiene una mezcla homogénea multicomponente se considere al componente mayoritario como el disolvente. Sin embargo, ésta no siempre es la elección adecuada.

Como señala Popovych (1981), si se considera que cada líquido puro y cada mezcla de líquidos constituye un disolvente distinto nos enfrentamos con un número potencialmente infinito de disolventes.

En la industria, el uso de las disoluciones acuosas concentradas en electrolitos se da en muchos procesos de interés como la hidrometalurgia, la galvanotecnia, la síntesis de materiales, etc. Para poder optimizar los procesos que se dan a nivel industrial se debe conocer perfectamente su comportamiento químico, cosa que no siempre es fácil porque la fisicoquímica de las disoluciones concentradas en electrolitos es compleja.

Puede simplificarse mucho la comprensión de algunas propiedades fisicoquímicas de esos sistemas si no se considera en ellos al agua como el disolvente.

Los disolventes formados por una mezcla de un líquido de alta constante dieléctrica con un electrolito verdadero concentrado (cf. Bockris (1970)) pertenecen al grupo de los disolventes iónicos. Nótese como en este caso se considera al disolvente como una mezcla de los componentes mayoritarios: el líquido y el electrolito.

### Teoría 3

Una vez aclaradas estas cuestiones de definición se hará a continuación una revisión del concepto de coeficiente de actividad de concentración, para relacionarlo en seguida con la noción de coeficiente de actividad de transferencia de disolvente. Así se podrá comprender más fácilmente el uso de los conceptos más relevantes de la Fisicoquímica de las Disoluciones que se hará más adelante.

#### 2.1.2.- Coeficientes de actividad de concentración.

##### Definición del estado estándar de un componente.

Personas poco familiarizadas con la Termodinámica pueden considerar los conceptos de estado estándar y actividad como difíciles de comprender. Probablemente esto se debe en parte a la arbitrariedad con que pueden tomarse las definiciones de ambos en un caso concreto. (Cf. Callen (1960), Ginstrup (1970), Robbins (1971), Karger (1973), Vivanco (1985) y Rojas *et al* (1987)).

En Termodinámica, las funciones de estado de un sistema pueden expresarse como una diferencial exacta de sus variables naturales, en donde las derivadas parciales de esa función con respecto a cada una de estas variables definen potenciales termodinámicos. La importancia de estos potenciales es enorme dentro del tratamiento termodinámico de los sistemas pues los criterios de equilibrio dependen directamente de ellos. (Cf. Callen (1960)).

Uno de los potenciales termodinámicos más conocidos es el potencial químico, el cual establece la variación de una función de estado con respecto al número de moles de un componente en particular que se encuentra en el sistema, mientras se mantienen constantes todas sus demás variables naturales.

En sistemas en los que su volumen se mantiene invariable durante el proceso estudiado, el número de moles de los componentes puede intercambiarse por la concentración (en fracción molar, molaridad, molalidad, presión parcial, etc.) en su papel de variable natural, de manera que ahora los potenciales químicos pueden expresarse en términos de esas concentraciones para sistemas ideales.

Para sistemas ideales se sabe que la forma matemática del potencial químico del componente A es una función lineal del logaritmo natural de su cantidad de sustancia ( $n_A$ ) o de su concentración ( $C_A$ ) expresada en algún sistema de unidades.

Sin embargo, para sistemas reales los potenciales químicos no pueden ser expresados correctamente en una forma funcional tan sencilla. Por otra parte, como tradicionalmente se prefiere conservar la forma matemática del potencial químico de los sistemas ideales para los sistemas reales, surge la necesidad de definir una propiedad que satisfaga esta relación funcional. La propiedad así definida recibe el nombre de actividad.

#### Teoría 4

La forma más sencilla de definición de actividad es a través de una proporcionalidad directa del potencial químico del componente A con el logaritmo natural de su actividad, de manera que puede escribirse que  $\mu_A = RT \ln(a_A)$ . La actividad  $a_A$  definida en esta forma se conoce como actividad absoluta. (Cf. McGlashan (1979)).

Desgraciadamente no es posible definir una escala de actividad absoluta por la imposibilidad de determinar experimentalmente potenciales químicos absolutos. Es así como surge la necesidad de definir el concepto de actividad relativa para establecer escalas de actividad que puedan ser determinadas experimentalmente.

Como en toda escala relativa, es necesario elegir un punto o un sistema de referencia (o ambos) que sirvan para establecer valores relativos a la referencia. El punto o sistema de referencia definido para un componente y que sirve para determinar propiedades termodinámicas tales como su potencial químico se conoce como estado estándar de ese componente.

De esta forma, el potencial químico de A sigue la relación funcional  $\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln(a_A)$  con su actividad relativa ( $a_A$ ).  $\mu_A^\circ$  se conoce como potencial químico estándar del componente A.

Como puede observarse entonces, hay tres aspectos íntimamente relacionados en la definición del estado estándar para un componente que son: el potencial químico estándar, la actividad relativa y el sistema de unidades de concentración utilizado para relacionar la actividad relativa con la composición química de ese componente dentro del sistema.

Así, se puede decir que el potencial químico de A en condiciones estándar puede determinarse cuando la actividad de A alcanza la unidad, lo que implica que entonces la concentración de A en el sistema tiene un valor determinado dentro de un cierto sistema de medida.

Sin embargo, debe tenerse cuidado en no confundir el sistema real en donde la actividad de un componente A alcanza el valor de 1.0 con su estado estándar, pues no siempre basta esta condición para tener el estado estándar.

El estado estándar puede ser hipotético si se elige un sistema ideal para que su definición quede libre de ambigüedad. En este caso el estado estándar definido para A en el sistema no se puede alcanzar experimentalmente, aunque puedan conocerse sus propiedades por métodos de extrapolación en las condiciones adecuadas.

Lo conveniente es lo que determina qué estado estándar debe elegirse para un componente de un sistema y muchas veces es conveniente elegir un sistema ideal como estado estándar, para que la relación de la actividad relativa de ese componente con su composición química en el sistema pueda explicarse como una desviación al comportamiento ideal que define su estado estándar.

Estados estándar más comúnmente usados para los componentes.

En Termodinámica y por convenio lo más frecuente es utilizar los siguientes estados estándar:

- para gases se toma como estado estándar al gas a presión de 1 atm con comportamiento ideal,
- para sólidos y líquidos puros se toma como estado estándar al sólido o líquido puro bajo presión de 1 atm lo que implica que entonces la actividad relativa se está considerando como igual a la fracción molar y adquiere por lo tanto el valor de 1.0,
- para los componentes de una disolución líquida hay que considerar dos casos;
  - el disolvente, cuyo estado estándar se toma como el líquido puro bajo presión de 1 atm, y por lo explicado en el inciso anterior su actividad relativa toma el valor de 1.0 y
  - los solutos, en donde el estado estándar se toma como una disolución ideal en la que la concentración del soluto es igual a 1.0 molar o a 1.0 molar (según sea el sistema de unidades de medida que se utilice).

El convenio señalado aquí arriba para disoluciones líquidas también se conoce como estado estándar a dilución infinita.

Aunque los estados estándar en estados anteriormente son los más comúnmente utilizados debe señalarse que no es el único conjunto de estados posible.

Una aclaración sobre el concepto de estado de referencia.

Antes de continuar, sólo se hará una breve mención al hecho de que, si bien es frecuente utilizar las expresiones estado estándar y estado de referencia sin distinción, Robbins (1971) considera conveniente hacerla. Señala que en una disolución electrolítica lo más común para los solutos es tomar como estado estándar el del convenio de dilución infinita. En ese caso su estado de referencia correspondiente es aquél en donde el valor de la actividad se aproxima al valor de su concentración, lo que ocurre cuando ésta se acerca a cero.

El estado de referencia es un estado perfectamente asequible en la realidad y que aproxima o alcanza los requerimientos del estado estándar.

Debe quedar claro entonces que el estado estándar y el estado de referencia son interdependientes.

Sin embargo, esto no implica que forzosamente ambos estados definidos para un sistema sean diferentes. Cuando en el sistema se presenta una sustancia que forma otra fase se acostumbra tomar como su estado estándar a la misma sustancia pura, de manera que se acepta entonces que la actividad de esa sustancia es igual a la unidad. Es claro que en este caso el estado de referencia coincide con el estado estándar para esa sustancia (a menos que ésta sea inestable). (Cf. Karger (1973)).

Asimismo, en disoluciones concentradas de electrolitos no siempre conviene tomar como estado estándar para el disolvente al líquido puro. Como señalan Ginstrup (1970) y Johansson (1975), puede ser conveniente en este caso tomar como estado estándar para el disolvente a la disolución de composición igual a la de los electrolitos más concentrados en ese sistema o, en general, la de los componentes mayoritarios. En este caso, también coinciden el estado estándar y el estado de referencia para el disolvente; además de que el disolvente no se está identificando con el líquido puro, sino con la disolución de componentes mayoritarios.

Como se observa, debe precisarse claramente cuándo el estado estándar es hipotético y cómo es que puede establecerse un estado de referencia que sirva para determinar las magnitudes de propiedades termodinámicas en ese marco de referencia.

#### Los coeficientes de actividad de concentración.

Para encontrar la relación existente entre la actividad relativa definida en termodinámica y las variables de composición de un sistema es necesario definir coeficientes de actividad de concentración mediante la identidad  $a_A \equiv K_A c_A$ . En este caso  $K_A$  es el coeficiente de actividad de concentración del componente A.

Sin embargo, la concentración del componente A puede tener diferentes unidades según sea el sistema de medición elegido para esa propiedad.

De esta forma, si la variable de composición directamente medible elegida es la concentración molar, las actividades y sus coeficientes de actividad respectivos para los componentes estarán dados en una escala molar; si la variable de composición se elige como la molalidad, las actividades y sus coeficientes de actividad respectivos quedarán en una escala molal; si la variable de composición resulta la fracción molar, las actividades con sus coeficientes de actividad estarán medidos según una escala racional, etc.

En la tabla T2.1 se reúnen las diferentes representaciones sugeridas por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) para representar los coeficientes de actividad de concentración en diferentes escalas de medida.

## Teoría 7

Tabla T2.1.- Diferentes representaciones sugeridas por la IUPAC para los coeficientes de actividad según el sistema de medida elegido. (McGlashan (1979)).

Variable de composición	Nombre de la escala de actividad	Representación para el coeficiente
Molaridad ( $M_A$ )	molar	$\gamma_A$
Molalidad ( $m_{dA}$ )	molal	$\gamma_A$
Fracción mol ( $X_A$ )	racional	$f_A$

Por otra parte, además del cuidado que debe tenerse con la concordancia de escalas entre actividades, variables de composición y coeficientes de actividad, debe hacerse una última mención sobre el significado físico de estos coeficientes.

Los coeficientes de actividad siempre son una medida de desviaciones al comportamiento de los componentes en un sistema con respecto al de su estado estándar.

Así, si el estado estándar de un componente es un estado hipotético de comportamiento ideal, su coeficiente de actividad es prácticamente igual a la unidad en su estado de referencia, en tanto que se va alejando más de ese valor conforme el comportamiento del componente vaya alejándose más del ideal. Esto generalmente se debe a que el estado estándar elegido no considera una serie de interacciones fisicoquímicas que el componente sí experimenta en el sistema real.

Por otra parte, cuando para el disolvente se toma como estado estándar una sustancia pura o una serie de componentes mayoritarios en una concentración dada, los coeficientes de actividad de esa sustancia o de esos componentes son iguales a la unidad en el estado de referencia (que como ya se dijo anteriormente coincide con el estado estándar), pero se van alejando de la unidad cuando el sistema se aleja de ese estado, ya sea por cambios de concentración de los componentes mayoritarios o por la introducción de otros componentes. En estos casos, el estado estándar considera todas las interacciones existentes entre los componentes mayoritarios, por lo que disoluciones de composición similar a la del estado estándar se alejan poco de esta situación.

### 2.1.3.- Algunas teorías y leyes relacionadas con los coeficientes de actividad de concentración.

Aún en la actualidad existe el problema de la interpretación teórica de la funcionalidad de los coeficientes de actividad de concentración con la composición de los sistemas; esto resulta importante ya que, si se pudiera establecer una teoría general capaz de

## Teoría 8

calcular los coeficientes de actividad de las especies de un sistema de composición dada con un número relativamente pequeño de estados de referencia y resultados experimentales de precisión aceptable que concordaran con el experimento, podrían resolverse muchos problemas teóricos y prácticos economizando recursos.

En esta sección se hará una muy rápida revisión de tres diferentes enfoques que pueden utilizarse para calcular e interpretar coeficientes de actividad de concentración que son: los modelos electrostáticos, la ley de Zdanovskii y el comportamiento de las disoluciones isoactivas, y la teoría de hidratación de Robinson y Stokes.

### Los modelos electrostáticos.

Se han hecho muchos esfuerzos desde la teoría de Debye-Hückel simplificada (1923) por establecer una teoría general electrostática que explique el comportamiento de las disoluciones de electrolitos.

En todos los modelos electrostáticos, las ecuaciones relacionadas con los coeficientes de actividad de los electrolitos manejan la fuerza iónica de la disolución y una serie de coeficientes de interacción como parámetros importantes dependientes de la composición del sistema.

Como un ejemplo del desarrollo de estos modelos pueden tomarse las ecuaciones de Scatchard (1936) y Pitzer (1979). Uno de los inconvenientes principales de estas ecuaciones, además de su complejidad de cálculo, es el hecho de que los coeficientes de interacción son dependientes de la naturaleza de las sustancias presentes en una mezcla; esto es, cada par, trio o conglomerado iónico tiene una magnitud de interacción electrostática para una composición dada en cada sistema. Esto hace que las ecuaciones derivadas de modelos electrostáticos utilizadas en la práctica sean semiempíricas.

Por otra parte, algunos investigadores contemporáneos consideran que el tratamiento de Pitzer (1979) para las disoluciones concentradas en electrolitos no concuerda con los experimentos. (Cf. Vivanco (1985)).

Inclusive se ha puesto en duda la validez de la forma matemática clásica del parámetro conocido como fuerza iónica, propuesto aun antes de la teoría simplificada de Debye y Hückel (1923). (Cf. Johansson (1975)).

Todo esto hace pensar que es muy probable que las ideas derivadas de modelos electrostáticos para explicar el comportamiento de las disoluciones de electrolitos no puedan considerarse válidas en un sentido universal.

Tal vez lo más descorazonador de los modelos electrostáticos sea que, pese a las dificultades teóricas del establecimiento de sus ecuaciones, sus logros no sean mejores a los de cualquier buena apro-

## Teoría 9

ximación empírica multivariable para el cálculo de los coeficientes de actividad de las especies del sistema.

### La ley de Zdanovskii y el comportamiento de las disoluciones isoactivas:

La ley de Zdanovskii es una vieja ley empírica, ya que se propuso en la década de 1930. Sin embargo, dado su surgimiento geográfico, pocos investigadores occidentales la conocen o se han ocupado de ella.

La ley de Zdanovskii, enunciada en una forma muy sencilla, establece que al mezclar dos disoluciones de igual actividad de agua se obtiene otra disolución, cuya actividad de agua coincide con la de las disoluciones de partida. Disoluciones de igual actividad de agua son llamadas isopiásticas o isoactivas.

El desarrollo teórico de esta regla empírica lleva a concluir que para sistemas que cumplen con la ley de Zdanovskii se puede establecer una comparación de las propiedades de disoluciones acuosas de mezclas multicomponentes con las propiedades de disoluciones acuosas binarias (del agua y uno de los solutos) a actividad de agua constante (lo que también se conoce como método isopiástico; cf. Frolov (1981)).

Tres cosas deben resaltarse del estudio de las disoluciones acuosas a partir de la ley de Zdanovskii:

- la primera de ellas es que la ecuación que relaciona la actividad del agua de una disolución acuosa multicomponente con su coeficiente osmótico puede generalizarse a través de una ley de actividad de ecuaciones directamente proporcionales a los coeficientes osmóticos de las disoluciones binarias correspondientes e isoactivas con la mezcla,
- la segunda es que las propiedades termodinámicas de los sistemas que cumplen con la ley de Zdanovskii pueden ser calculadas por una combinación adecuada de propiedades determinadas en disoluciones binarias correspondientes e isoactivas con la mezcla y ,
- la tercera es que la ley de Zdanovskii es una ley límite en el sentido de que se supone que las interacciones existentes entre los componentes de una disolución acuosa siempre son del mismo tipo que la de sus mezclas binarias correspondientes e isoactivas. (Cf. Frolov (1981)).

De esta forma, las propiedades termodinámicas de las disoluciones acuosas así como algunas otras de sus características importantes, como los coeficientes de actividad de sus componentes, pueden ser escritas como funciones que sólo dependen de dos parámetros que son la actividad de agua y una suma de concentraciones estequiométrica de sus componentes, cuando cumplen la ley de Zdanovskii.



Hay que notar el hecho de que la fuerza iónica, que comúnmente se define para las disoluciones de electrolitos, carece de importancia en disoluciones que siguen la ley de Zdanovskii.

Una de las ventajas de aplicar la ley de Zdanovskii para disoluciones que la cumplen es que sólo hay que obtener los parámetros de las disoluciones binarias para interpretar y predecir resultados de mezclas más complejas, de manera que ya no hay que determinar más parámetros (como coeficientes de interacción, por ejemplo) propios de la mezcla no binaria.

Por supuesto, como es de esperarse no todas las disoluciones acuosas siguen la ley de Zdanovskii en cualquier intervalo de concentraciones para sus componentes. Las disoluciones que no siguen la ley de Zdanovskii presentan interacciones soluto-soluto y soluto-disolvente adicionales a las que se dan en las mezclas binarias. Sin embargo, algunas de estas interacciones pueden interpretarse como desviaciones químicas a la ley de Zdanovskii y pueden utilizarse para obtener información adicional del sistema, que sería difícil de obtener con métodos derivados de otros supuestos o hechos experimentales. (Cf. Ly (1984)).

Pese a lo que también podría esperarse, las disoluciones acuosas que cumplen con la ley de Zdanovskii no son pocas. Entre otras, se pueden citar las disoluciones acuosas de los cloruros de hidrógeno, alcalinos y alcalinotérreos, prácticamente en todo el intervalo de concentraciones asequible experimentalmente. (Cf. Frolov (1981)).

Existen otras implicaciones más fuertes, tanto desde el punto de vista teórico como experimental, que las aquí mencionadas. Sin embargo, una discusión exhaustiva queda fuera de los objetivos que se persiguen en el presente trabajo. Para una discusión más amplia consúltense los trabajos de Frolov (1981), Ly(1984) y Pitsch (1986).

#### La teoría de hidratación de Robinson y Stokes.

Las teorías de hidratación, a diferencia de los modelos electrostáticos de las disoluciones de electrolitos, sostienen que no se puede interpretar adecuadamente la funcionalidad de los coeficientes de actividad de concentración introduciendo solamente interacciones electrostáticas, pues consideran que los fenómenos de solvatación deben jugar un papel muy importante, sobre todo a medida que la disolución se va concentrando.

Es por eso que en todas las teorías de hidratación trata de incluirse el efecto de la solvatación, a partir de varios postulados y métodos (muchos de ellos formulados con la ayuda de la mecánica estadística).

Tal vez la más famosa teoría de hidratación sea la de Robinson y Stokes (1948), quienes pudieron estimar los coeficientes de actividad de concentración de un gran conjunto de disoluciones acuosas binarias de electrolitos, en amplios intervalos de concentración,

## Teoría 11

con un conjunto relativamente pequeño y simple de ideas. Estas son:

- suponer que las interacciones electrostáticas ion-ion presentes en las disoluciones acuosas están consideradas correctamente dentro del coeficiente de actividad de escala racional obtenido con la teoría de Debye Hückel extendida y
- definir una molalidad efectiva a través del concepto de número de hidratación para un electrolito y reescribir la ecuación de Gibbs-Duhem, mediante la incorporación de estos conceptos, para las disoluciones acuosas binarias de electrolitos.

La reformulación termodinámica establecida demuestra que los coeficientes de actividad de concentración sólo dependen de la actividad de agua y del número de hidratación del electrolito (supuesto constante), en las disoluciones acuosas binarias, cuando se trabaja en intervalos de concentración del orden de 0 a 2 molar.

El problema de extender la validez del método para concentraciones más elevadas radica en la dependencia del número de hidratación definido con la concentración del electrolito (lo que se manifiesta para las disoluciones de mayor concentración).

Cabe señalar, sin embargo, que Robinson y Stokes, en su mismo trabajo de 1948 proponen un modelo muy diferente (tipo isoterma de adsorción de BET) que también ajusta correctamente los coeficientes de actividad de concentración en disoluciones acuosas binarias de electrolitos muy concentrados.

Aunque resulta criticable el hecho de que haya dos modelos muy diferentes para estimar los coeficientes de actividad de concentración en disoluciones acuosas de electrolitos según las teorías de Robinson y Stokes, la calidad de los ajustes obtenidos con ellas a los valores experimentales muestra que son una alternativa aceptable para el estudio de las disoluciones concentradas en electrolitos.

Por otra parte, también hay que señalar que la teoría de hidratación de Robinson y Stokes para bajas concentraciones es compatible con la ley de Zdanovskii, esto constituye una justificación para motivar el estudio más serio y profundo de estos temas en los investigadores occidentales del comportamiento fisicoquímico de las disoluciones.

### 2.1.4.- Los coeficientes de actividad de transferencia de disolvente.

En párrafos anteriores se ha revisado la manera en que los cambios de concentración de los componentes de un sistema afectan su comportamiento, lo que se estudia a través de los coeficientes de actividad de concentración.

## Teoría 12

A continuación se abordará un problema muy relacionado, que se puede plantear mediante la siguiente pregunta.

¿Cómo se estudia el cambio en las propiedades termodinámicas de un sistema si hay una sustitución de igual concentración de uno de sus componentes mayoritarios por otro; por ejemplo, si el agua de una disolución se cambia por otro líquido como el etanol o el benceno?

Para resolver esta pregunta se estudiará lo más relevante de la química de los disolventes no acuosos.

### Definición de los coeficientes de actividad de transferencia de disolvente.

Para comenzar a analizar el problema del cambio de un disolvente por otro, considérese en primer término un sistema en donde se toma como disolvente al agua pura; entonces, al cambiar un cierto número de moles de agua por otra sustancia líquida, se están modificando en el sistema las interacciones soluto-disolvente.

Ahora bien, si para determinar las propiedades termodinámicas de las disoluciones se utiliza el convenio de estado estándar a dilución infinita, al realizar el cambio de agua por otra sustancia líquida se puede despreciar (en principio) el cambio en las interacciones soluto-soluto, pero no así el cambio en las interacciones soluto-disolvente.

Por lo tanto, para saber cómo cambia una propiedad termodinámica en un sistema al cambiar el disolvente, debe tomarse en cuenta el cambio en las interacciones soluto-disolvente en ambos estados de referencia: el de la disolución acuosa y el de la disolución no acuosa.

Puede aceptarse entonces la definición de los coeficientes de actividad de transferencia de disolvente a partir de la siguiente ecuación:

$$\sigma\mu_A^0 - w\mu_A^0 = RT \ln(w^{\sigma}y_A) \quad R2.1,$$

en donde  $w\mu_A^0$  y  $\sigma\mu_A^0$  son los potenciales químicos estándar de la sustancia A en el agua y en el disolvente puros, respectivamente, en tanto que  $w^{\sigma}y_A$  es el coeficiente de actividad de transferencia desde el agua hacia el disolvente. (Cf. Popovych (1981)).

Esto es, así como los coeficientes de actividad de concentración dan información del cambio en las interacciones soluto-soluto del medio con respecto de las interacciones que se dan en el estado estándar, los coeficientes de actividad de transferencia de disolvente dan cuenta del cambio en las interacciones soluto-disolvente por haber cambiado el estado estándar.

Aplicaciones de los coeficientes de actividad de transferencia de disolvente:

A continuación se harán dos desarrollos del uso de los coeficientes de actividad de transferencia de disolvente para, una vez observado el tipo de interpretaciones que permiten obtener, discutir un poco sobre sus posibles aplicaciones.

- Dos disoluciones de A: una acuosa y una no acuosa.

Sean una disolución acuosa de la sustancia A y otra no acuosa de la misma sustancia con el mismo potencial químico en A y, por lo tanto, energéticamente equivalentes con respecto a la contribución de A a la energía libre del sistema.

Puede demostrarse entonces que el coeficiente de actividad de transferencia de disolvente para A, desde el agua hacia el disolvente está dado por la relación

$$w^{\sigma}y_A = (w^{aA})/(\sigma^{aA}) = (\sigma^{w}y_A)^{-1} \quad R2.2,$$

en donde  $\sigma^{aA}$  y  $w^{aA}$  son las actividades de la sustancia A en el disolvente no acuoso y en el agua, respectivamente (para disoluciones de igual potencial químico).

- Una sola disolución de A no acuosa.

Supóngase ahora que se tiene una disolución de A en un disolvente no acuoso.

Aunque lo común es referir las propiedades de esa disolución al disolvente no acuoso puro, también es posible definir como estado estándar para A el de una disolución acuosa ideal de concentración 1 M.

Por lo tanto, si se hace tender la concentración de A en ese disolvente a cero, el coeficiente de actividad de concentración de A tiende a la unidad, tomando como estado estándar al disolvente no acuoso puro ( $\sigma^y_A$ ). Sin embargo, el coeficiente de actividad de concentración de A tomando como estado estándar al agua pura ( $w^y_A$ ) no tiende a la unidad para ese disolvente.

Esto se debe a que, si bien para ambas elecciones de estado estándar las interacciones soluto-soluto son despreciables (convenio de estado estándar a dilución infinita), las interacciones soluto-disolvente no son las mismas, pues en el primer caso las propiedades termodinámicas de la disolución se están refiriendo al disolvente no acuoso puro, en tanto que en el segundo caso se están refiriendo al agua pura.

## Teoría 14

Es claro comprender ahora el porqué de la relación:

$$wY_A = (\sigma Y_A)(w^{\sigma} Y_A) \quad R2.3,$$

en donde se establece la relación entre diferentes coeficientes de actividad para la misma disolución (no acuosa).

Es muy importante recalcar que la ecuación R2.3 sólo es aplicable para coeficientes de actividad del mismo soluto en la misma disolución, pero en donde se han considerado estados estándar diferentes.

Los dos desarrollos realizados anteriormente, junto con la definición dada en R2.1, establecen un marco de referencia para discutir las aplicaciones que tienen los coeficientes de actividad de transferencia de disolvente.

La definición establecida en la identidad R2.1 permite tener una primera idea de la espontaneidad de transferir una sustancia de un disolvente a otro. De esta forma, puede observarse que si  $\log(w^{\sigma} Y_A) > 0$  entonces la transferencia de la sustancia A no es espontánea, desde una disolución hipotética de concentración molar unitaria de A en agua pura (con interacciones soluto-soluto inexistentes) hacia una disolución hipotética de concentración molar unitaria de A en el disolvente no acuoso puro (con interacciones soluto-soluto inexistentes). Lo contrario es cierto si  $\log(w^{\sigma} Y_A) < 0$ .

Por otra parte, las ecuaciones R2.1 a R2.3 permiten comparar las propiedades de disoluciones acuosas y no acuosas con un mismo soluto.

Esto es particularmente importante para encontrar equivalencias entre disolventes en conceptos tales como acidez, poder oxidante, capacidad acomplejante, etc.; lo que puede mostrarse gráficamente a través del uso de escalas logarítmicas de actividad.

De esta forma, conociendo las propiedades de reactividad de las sustancias en un disolvente como el agua también se pueden conocer en otros disolventes (en donde la reactividad se entienda en forma similar a la del agua) cuando se conoce el conjunto de coeficientes de actividad de transferencia de disolvente desde el agua hacia cada uno de esos disolventes. Con esto se puede ahorrar una gran cantidad de experimentación, pues el número de experimentos a realizar para conocer los coeficientes de actividad de transferencia de disolvente es mucho menor que el que hay que realizar para elaborar un catálogo de reacciones de una sustancia en un medio dado.

Por último, debe señalarse que, aunque hasta el momento sólo se han definido los coeficientes de actividad de transferencia de disolvente entre disolventes puros, cabe decir que la misma definición es válida para disolventes constituidos por mezclas de sustancias y, por lo tanto, también sus aplicaciones.

## Teoría 15

En cuanto a su interpretación puede decirse que también es la misma, pero cuando el disolvente es considerado como una mezcla de sustancias no hay que olvidar que los coeficientes de actividad de transferencia de disolvente estarán relacionados con la diferencia de interacciones existente entre las sustancias consideradas como el disolvente y las sustancias consideradas como los solutos del sistema al cambiar el estado estándar.

### 2.1.5.- Los coeficientes de actividad para iones: problemas y convenios.

Todo lo que se ha mencionado hasta el momento sobre la actividad y los coeficientes de actividad concierne a especies moleculares o electrolitos (considerados como fórmulas eléctricamente neutras).

Cuando se quiere establecer una formulación que permita definir y obtener actividades y coeficientes de actividad para iones se concluye que éstos no pueden ser obtenidos experimentalmente.

Esto resulta particularmente preocupante si se recuerda que en Química Analítica es frecuente establecer escalas de predicción de reacciones mediante el uso de propiedades logarítmicas de la actividad de sustancias que muchas veces resultan ser iones.

Para esclarecer estas aparentes contradicciones se hace una pequeña discusión de los aspectos más relevantes a considerar cuando se habla de actividades y coeficientes de actividad de iones.

### Dos formulaciones de la Termodinámica para definir actividades de especies iónicas.

El primer punto de confusión surge cuando se va a definir la actividad de los iones; es por eso que a continuación se definen actividades para los iones en dos diferentes casos.

#### • Disoluciones de electrolitos verdaderos.

Sea una disolución que contiene inicialmente, al electrolito verdadero  $\text{HCl}_m$  en agua y en concentración molar  $C$ .

La energía libre de Gibbs diferencial de ese sistema puede escribirse como

$$dG = VdP - SdT + \mu_{\text{HCl}_m} dn_{\text{HCl}_m} + \mu_w dn_w \quad \text{R2.4.}$$

siendo  $\mu_{\text{HCl}_m}$  y  $\mu_w$  los potenciales químicos del electrolito  $\text{HCl}_m$  y del agua, y  $n_{\text{HCl}_m}$  y  $n_w$  la cantidad de sustancia del electrolito  $\text{HCl}_m$  y del agua, respectivamente. Las demás literales representan las propiedades restantes con su significado habitual.

Sin embargo, se sabe que los electrolitos verdaderos pueden considerarse como totalmente disociados en sus iones al ser disueltos en agua, al menos durante un amplio intervalo de concentraciones. Esto lleva a pensar que la energía libre de Gibbs diferencial se debería escribir de la siguiente manera:

$$dG = VdP - SdT + \mu_+ dn_+ + \mu_- dn_- + \mu_w dn_w \quad R2.5,$$

siendo aquí  $\mu_+$  el potencial químico del catión solvatado  $M^{m+}$  y  $\mu_-$  el potencial químico del anión solvatado  $Cl^-$ ;  $n_+$  y  $n_-$  son sus cantidades de sustancia respectivas.

Como las ecuaciones R2.4 y R2.5 deben ser iguales entre sí porque sólo son dos formas diferentes de expresar la energía libre de Gibbs diferencial, se concluye que

$$\mu_{HClm} dn_{HClm} = \mu_+ dn_+ + \mu_- dn_- \quad R2.6,$$

pero como por estequiometría

$$dn_{HClm} = dn_+ = dn_-/m \quad R2.7,$$

se concluye que

$$a_{HClm} = a_+(a_-)^m = a_1^{(1+m)} \quad R2.8,$$

siendo  $a_{HClm}$ ,  $a_+$  y  $a_-$  las actividades del electrolito  $HClm$ , del catión solvatado  $M^{m+}$  y del anión solvatado  $Cl^-$ , respectivamente; en tanto que  $a_1$  se conoce como actividad media del electrolito.

Ahora bien, por la ecuación R2.8 y considerando las condiciones iniciales, es posible relacionar las actividades con la concentración molar del electrolito, de manera que se cumplan las siguientes ecuaciones:

$$a_{HClm} = \gamma_{HClm} C^{(1+m)}; \quad a_+ = \gamma_+ C; \quad a_- = \gamma_- C; \quad a_1 = \gamma_1 C \quad R2.9,$$

las cuales pueden considerarse como una definición de los coeficientes de actividad del electrolito  $HClm$ , del catión solvatado  $M^{m+}$ , del anión solvatado  $Cl^-$  y del coeficiente de actividad media respectivamente. Las ecuaciones que relacionan estos coeficientes de actividad son:

$$\gamma_{HClm} = \gamma_1^{(1+m)} = \gamma_+(\gamma_-)^m \quad R2.10,$$

Nótese que la definición de un coeficiente de actividad media es posible. Este coeficiente es un promedio geométrico de los coeficientes de actividad particulares de cada ion y sería el valor que ambos tomarían si las propiedades termodinámicas del electrolito correspondieran a una simple su-

perposición estadística de las propiedades iónicas. (La misma interpretación es válida para la actividad media).

También debe resaltar el hecho de que experimentalmente sólo es posible determinar la actividad del electrolito y su coeficiente de actividad (o sus correspondientes funciones termodinámicas medias); pero para poder determinar la actividad de los iones y su coeficiente de actividad sería necesario conocer el valor de actividad de algún ion aislado de cualquier contraion y luego demostrar que este valor es independiente de la naturaleza del contraion. Estos dos últimos requerimientos son inalcanzables experimentalmente.

Así, aunque es posible establecer ecuaciones termodinámicas en términos de los iones (como el conjunto de ecuaciones de la R2.5 a la R2.10), los valores de las actividades iónicas y sus coeficientes de actividad no son asequibles experimentalmente.

Para poder obtener valores de las actividades iónicas es necesario acordar arbitrariamente para cuál de los iones se acepta que su actividad es cero. Partiendo de un convenio como éste ya se pueden dar valores a las demás actividades iónicas. Y es muy probable que aun así estos valores no sean aditivos, ya que hay evidencias experimentales de que son interdependientes de la naturaleza de los contraiones (por las interacciones electrostáticas existentes entre ellos).

Es por esto que debe cuidarse en extremo el convenio que se utilice cuando se tenga la necesidad de hablar y utilizar actividades de iones, así como considerar que la actividad y los coeficientes de actividad para iones obtenidos en cierto medio raras veces son extrapolables a otros medios.

#### • Disoluciones de electrolitos potenciales.

Considérese ahora una disolución que contiene inicialmente al electrolito potencial  $MCl_m$  en agua y en concentración molar  $C$ .

Ya que ahora sólo se puede tener una disociación parcial la energía libre de Gibbs diferencial puede escribirse como

$$dG = VdP - SdT + \mu_{MCl_m}dn_{MCl_m} + \mu_+dn_+ + \mu_-dn_- + \mu_wdn_w \quad R2.11,$$

(en este caso sólo se considerará un equilibrio químico para simplificar el estudio).

Como en estas condiciones de equilibrio termodinámico se puede hablar de un equilibrio químico de disociación (o de formación) de  $MCl_m$ , las actividades  $a_{MCl_m}$ ,  $a_+$  y  $a_-$  no son independientes, pues están relacionadas por la constante de equilibrio



$$\beta_m = \gamma_{\text{HClm}} / (a_+ a_-)^m \quad \text{R2.12.}$$

Por lo general  $\beta_m$  no es igual a 1, por lo que en este caso la ecuación R2.8 no es aplicable y, por lo tanto, las ecuaciones R2.9 y R2.10 tampoco lo son. En este tipo de sistemas lo más frecuente es definir los coeficientes de actividad por medio de las ecuaciones

$$a_{\text{HClm}} = \gamma_{\text{HClm}} |\text{HCl}|_{\text{m,eq}}; a_+ = \gamma_+ |\text{H}^{m+}|_{\text{eq}}; a_- = \gamma_- |\text{Cl}^-|_{\text{eq}} \quad \text{R2.13;}$$

siendo  $|\text{HCl}|_{\text{eq}}$ ,  $|\text{H}^{m+}|_{\text{eq}}$  y  $|\text{Cl}^-|_{\text{eq}}$  las concentraciones de equilibrio del electrolito, del catión solvatado  $\text{H}^{m+}$  y del anión solvatado  $\text{Cl}^-$ , respectivamente.

Si se define el parámetro  $\alpha$  como la fracción disociada del electrolito al llegar el sistema al equilibrio termodinámico, las ecuaciones R2.13 se transforman en

$$a_{\text{HClm}} = \gamma_{\text{HClm}} C(1-\alpha); a_+ = \gamma_+ \alpha C; a_- = \gamma_- \alpha C \quad \text{R2.14:}$$

Es frecuente dentro de la Química Analítica considerar que en disoluciones acuosas diluidas  $\gamma_{\text{HClm}} \approx 1$  y estimar los valores de  $\gamma_+$  y  $\gamma_-$  con algún modelo electrostático. En disoluciones acuosas concentradas el problema se complica porque las teorías electrostáticas son mucho menos precisas, la estimación de los coeficientes de actividad mediante cálculos matemáticos se vuelve difícil y no existe garantía de que el error cometido en ellos sea pequeño. Pero de cualquier forma tampoco estos coeficientes de actividad de concentración de iones pueden determinarse experimentalmente.

### Los coeficientes de actividad de concentración para iones.

En suma, como se puede deducir del estudio desarrollado en los párrafos anteriores, la determinación experimental de los coeficientes de actividad de concentración de iones no es posible, sin importar la definición que se esté utilizando para ellos.

En este punto de la discusión cabe aclarar dos cosas.

Debe enfatizarse que el juego de relaciones R2.4 a R2.10 son excluyentes del juego de relaciones R2.11 a R2.14 para un mismo conjunto de sustancias. El primer conjunto de relaciones es muy utilizado, por supuesto, en la fisicoquímica de las disoluciones de electrolitos verdaderos y prácticamente todos los datos de actividades y coeficientes de actividad de electrolitos que se encuentran en manuales y referencias de la literatura (cf. Hamer (1972) y Weast (1974)) se expresan en términos de las variables termodinámicas medias (en el sentido establecido en la ecuación R2.10 y sus párrafos siguientes).

## Teoría 19

Por otra parte, ¿qué es lo que debe entenderse cuando se dice que se determina el pH o el pCl de una disolución? ¡Recuérdese que se acaba de discutir que las actividades de los iones no se pueden determinar experimentalmente y, en principio, las definiciones de pH y pCl son:  $\text{pH} \equiv -\log(a_{\text{H}^+})$  y  $\text{pCl} \equiv -\log(a_{\text{Cl}^-})$ ! Es claro que cuando se "determina experimentalmente" la actividad de un ion es porque se ha aceptado un marco de referencia en donde los valores de las actividades iónicas tienen sentido y pueden ser reproducidas de alguna forma, todo esto con algún fin práctico (como definir una escala de acidez para controlar la dirección de los procesos). El marco de referencia elegido es arbitrario y, por lo tanto, siempre debe tenerse presente para evitar las confusiones obvias. (Para mayor información cf. Bates (1973) y Popovych (1981)).

Con esto, se da por terminada la discusión sobre los problemas y convenios para establecer actividades y coeficientes de actividad de concentración para iones, pero ¿qué se puede decir sobre los coeficientes de actividad de transferencia de disolvente para iones? Este tema se abordará a continuación.

### Los coeficientes de actividad de transferencia de disolvente para iones: una perspectiva histórica.

Como las demás variables y propiedades termodinámicas, sólo es posible determinar experimentalmente coeficientes de actividad de transferencia de disolvente de sustancias neutras y de electrolitos, pero no así de iones.

Sin embargo, para poder correlacionar escalas de fuerza relativa de especies en diferentes disolventes en las que intervienen actividades iónicas (como el pH, el potencial de un electrodo, etc.) es necesario conocer los valores de estos coeficientes entre esos diferentes disolventes.

Desde hace mucho tiempo, algunos investigadores de la química en disolventes no acuosos decidieron asignar valores a los coeficientes de actividad de transferencia de disolvente de los iones asumiendo hipótesis extratermodinámicas; esto es, aceptando la validez de hipótesis sobre la solvatación invariante de ciertas especies entre diferentes disolventes, justificables con argumentos energéticos y estructurales no refutados por la experimentación.

Para mencionar algunos de los investigadores más importantes que han contribuido a formular algunas de estas hipótesis y que han trabajado profusamente en el tema se pueden citar los nombres de Pleskov (1947), Hammett (1932), Strehlow (1952), Grunwald (1958) y Popovych (1966).

Las hipótesis extratermodinámicas han evolucionado con el conocimiento del comportamiento de los disolventes y se puede constatar que las más recientes buscan argumentos más fuertes para justificar su lógica interna y mayor evidencia experimental para demostrar su plausibilidad de aplicación y su autoconsistencia.

Hoy en día, la hipótesis de Pleskov (1947) puede parecer demasiado aventurada, ya que propone que el ion  $Rb^+$  tiene la misma solvatación en todos los disolventes; sin embargo, tiene el mérito de ser el primer intento de establecer una correlación de escalas de potencial de electrodo y haber dado entonces el primer impulso en la búsqueda de otros métodos para relacionar propiedades dependientes de iones determinadas para diferentes disolventes.

Otras hipótesis extratermodinámicas de uso muy difundido son las llamadas hipótesis de análogos ion-molécula. Es así como Hammett (1932) propuso correlacionar escalas de pH de disolventes ácidos utilizando las propiedades químicas y espectroscópicas de análogos ion-molécula de derivados de la fenilamina para determinar la famosa función  $H_0$ . Posteriormente Strehlow (1952) estudió diferentes pares redox para concluir que los pares ferricnio/ferroceño y cobalticnio/cobaltoceno pueden utilizarse como sistemas de referencia de la escala de potenciales o fuerzas electromotrices, pues su comportamiento parece ser bastante independiente de los fenómenos de solvatación. Experimentalmente se observa que su diferencia de potencial eléctrico estándar es la misma en diferentes disolventes, lo que permite determinar las funciones  $R_0$ .

Grunwald (1958) y Popovych (1966) han propuesto otras hipótesis extratermodinámicas que han sido objeto de múltiples investigaciones. Genéricamente se las conoce como hipótesis del electrolito de referencia y postulan que un electrolito constituido por iones muy semejantes en tamaño, estructura y carga (generalmente pequeña), debe tener una energía de solvatación tal que sea exactamente el doble de la de cada uno de sus iones constituyentes por separado o, dicho de otra forma, sus iones deben tener prácticamente la misma energía de solvatación. Popovych ha propuesto algunos electrolitos de referencia similares al tetrafenilborato de tetrafenilarsonio, dando como argumentos para justificar la hipótesis la igualdad de los potenciales químicos estándar de los iones tetrafenilarsonio y tetrafenilfosfonio en diferentes disolventes, así como la casi igualdad de los potenciales químicos estándar del ion tetrafenilarsonio y las sustancias tetrafenilcarbono y tetrafenilgermanio.

Los coeficientes de actividad de transferencia de disolvente para iones: situación actual.

¿Por qué existen tantas hipótesis extratermodinámicas para tratar de correlacionar propiedades que dependen de los iones entre diferentes disolventes ?

Lo que ocurre es que hasta el momento no se ha encontrado una hipótesis que sea satisfactoria en condiciones muy variadas. Todas ellas tienen sus límites de aplicación para los diferentes disolventes. Inclusive hay algunas que son evidentemente incorrectas en un sentido estricto.

## Teoría 21

Por ejemplo, las hipótesis de análogos ion-molécula aplican el principio de que iones de gran tamaño (principalmente monocargados) deben interaccionar electrostáticamente de forma muy débil dada su pequeña densidad de carga superficial. Por lo tanto, su energía de solvatación debe ser ocasionada prácticamente por sus interacciones químicas específicas y no específicas y, en consecuencia, ésta debe ser muy parecida a la energía de solvatación de moléculas de sustancias de tamaño y estructura similar a la de esos iones.

Como se deduce entonces fácilmente, todas las hipótesis de análogos ion-molécula desprecian la contribución electrostática a la energía de solvatación del ion considerado. Por lo tanto, en disolventes en que esta contribución sea efectivamente despreciable puede esperarse que estas hipótesis extratermodinámicas permitan obtener valores autoconsistentes de coeficientes de actividad de transferencia de disolvente para iones, pero no es factible que sean válidas para todo tipo de disolvente.

Es por ello que en los últimos años se han cuestionado mucho los resultados de correlación de escalas obtenidos por la aplicación de las hipótesis de Hammett y Strehlow.

Por otra parte, los valores de coeficientes de actividad de transferencia de disolvente obtenidos experimentalmente para iones, mediante la aplicación de diferentes hipótesis extratermodinámicas pueden resultar muy diferentes entre sí, aun en condiciones en que las hipótesis utilizadas parecen ser compatibles.

Esto sólo ha confundido y desilusionado a muchos investigadores, que generalmente se inclinan a tomar partido por una u otra hipótesis. Pero en realidad la información experimental no permite todavía aceptar una hipótesis como general y confiable para condiciones muy variadas y, por lo tanto, la correlación de escalas de propiedades relacionadas con iones, que se puede encontrar en la literatura, es todavía una burda aproximación (aunque muchas veces útil) al comportamiento real de los iones ante los fenómenos de solvatación.

Tal es el panorama que prevalece en la estimación e interpretación de los coeficientes de actividad de transferencia de disolvente.

## 2.2.- Conceptos de Electroquímica.

### 2.2.1.- La Electroquímica como una herramienta de la Química Analítica.

La Electroquímica es un área de la Química que se interesa por problemas de naturaleza interdisciplinaria por lo que los métodos de estudio de la Electroquímica son muchos y muy variados para poder enfrentar y resolver los problemas que se le plantean. Los estudios electroquímicos de un sistema pueden ser, por lo tanto, muy largos y complejos según sea la información que se quiera obtener.

En el caso concreto de este trabajo se decidió utilizar una técnica electroquímica para obtener información termodinámica de las disoluciones acuosas concentradas de electrolitos del tipo  $HCl_m$ .

Sin embargo, por los objetivos planteados al inicio, muchos estudios electroquímicos que durante el desarrollo de la parte experimental se mostraron interesantes, tuvieron que postergarse para trabajos futuros.

Esto es, para este trabajo se tomó la Electroquímica como una herramienta de trabajo de la Química Analítica.

Es por ello que el interesante y peculiar comportamiento electroquímico de los sistemas bajo estudio se presenta, en una forma meramente descriptiva, en el apéndice D de este trabajo.

De cualquier forma, la interpretación de los voltamperogramas sobre el electrodo de pasta de carbono conductor difiere, en algunos aspectos, de la interpretación ya tradicional ofrecida por los trabajos de Randles (1948), Sevcik (1948) y Nicholson y Shain (1964).

Es así que antes de continuar con la justificación de las hipótesis de trabajo se hará un resumen de los aspectos en que difiere de otros electrodos la voltamperometría de barrido triangular sobre el electrodo de pasta de carbono conductor.

### 2.2.2.- La voltamperometría de barrido triangular sobre el electrodo de pasta de carbono conductor.

Las características del electrodo de pasta de carbono conductor hacen que las leyes que rigen los procesos electroquímicos sobre él, cuando se le aplica un barrido de potencial triangular, no sean las mismas que para electrodos más convencionales.

Sin embargo, la voltamperometría de barrido triangular sobre electrodo de pasta de carbono conductor es una técnica que también da lugar a voltamperogramas dependientes de la velocidad del barrido, de la composición de la disolución y de la temperatura, cuyo aspecto es similar al de los voltamperogramas sobre electrodos más comunes.

No obstante, como las reacciones electroquímicas sobre el electrodo de pasta de carbono conductor se dan en el seno mismo de la pasta, los voltamperogramas obtenidos se ven afectados por las características geométricas que toda la pasta mantiene con respecto a la celda y no sólo del área de la pasta expuesta a la disolución, cuando el aglutinante que se utiliza es conductor.

Por otra parte, para que los voltamperogramas obtenidos sean fácilmente interpretables es necesario que los procesos estudiados con la técnica se acerquen lo más posible a una macroelectrólisis de las sustancias que se han colocado en la pasta. Para conseguirlo es necesario que el barrido de potencial sea de velocidad menor o igual a 1.0 mV/s, como fue establecido por Bauer et Gaillochot (1974) en un estudio sistemático del comportamiento electroquímico del electrodo de pasta de carbono conductor.

En ese mismo estudio se concluye que factores a considerar en la forma de los voltamperogramas obtenidos son, entre otros:

- el volumen de la pasta,
- el porcentaje másico de la sustancia electroactiva con respecto al total de la pasta,
- la dependencia de la intensidad de los picos con respecto a la velocidad de barrido (a velocidades bajas la dependencia de la intensidad es lineal con la velocidad pero a velocidades altas depende linealmente de la raíz cuadrada de la velocidad),
- la dependencia de la diferencia de potencial de los picos con respecto a la velocidad de barrido (que aumenta conforme aumenta la velocidad),
- la dependencia de la intensidad de los picos con el porcentaje másico de los componentes electroactivos en la pasta (lineal en un amplio intervalo de valores de porcentaje).

Todavía cabe señalar dos cosas.

La primera de ellas es que la semisuma de potenciales de pico resulta prácticamente independiente de la velocidad de barrido para picos de pares redox conjugados. Además parece ser que, al menos para sistemas rápidos en voltamperometría tradicional, este valor es cercano al potencial formal del par redox involucrado.

La segunda es que los resultados experimentales indican que los picos conjugados de una sustancia electroactiva parecen obedecer una ecuación del tipo:

$$i = kvV(\chi_m) \frac{\exp[E - (E_{pox} + E_{pred})/2]nF/RT}{1 + \exp[E - (E_{pox} + E_{pred})/2]nF/RT]} \quad R2.15,$$

siendo  $v$  la velocidad de barrido de potencial,  $V$  el volumen que ocupa la pasta,  $\lambda_m$  el porcentaje másico del componente electroactivo de la pasta,  $K$  una constante de proporcionalidad y  $E_{\text{pox}}$  y  $E_{\text{pred}}$  los potenciales de pico del oxidante y del reductor, respectivamente.

Bauer y Gaillochot (1974) llaman la atención sobre la similitud de esta ecuación para las curvas voltamperométricas en capa delgada o son dependientes de la adsorción, por lo que se piensa que un posible mecanismo para explicar la electroquímica sobre el electrodo de pasta de carbono puede encontrarse por analogía con esos sistemas. Es también por eso que dichos investigadores han sugerido que puede esperarse que  $(E_{\text{pox}} + E_{\text{pred}})/2 \approx E^0$ .

\*\*\*\*\*

Con el breve resumen de los principales resultados encontrados por Bauer y Gaillochot que se utilizan en este trabajo se da paso al capítulo en el que los objetivos y las hipótesis de trabajo se enuncian explícitamente.

## Hipótesis 1

OBJETIVOS, HIPOTESIS Y PLAN DE TRABAJO..... 28

### CONTENIDO.

3. 1. - Los objetivos.....	29
3. 2. - La función de Strehlow [ $R_0(\text{Cl})$ ] para medios acuosos concentrados en el ion cloruro.....	31
3. 2. 1. - Estudio teórico.....	31
3. 2. 2. - Cuestionamiento.....	36
3. 2. 3. - Contrastación de los resultados experimentales con el estudio teórico.....	38
3. 3. - Las hipótesis y el plan de trabajo.....	47
3. 3. 1. - Las hipótesis de trabajo.....	47
3. 3. 2. - El plan de trabajo.....	48



## Hipótesis 2

### 3.1.- Los objetivos.

Para comprender los fundamentos sobre los que este trabajo está basado, es necesario precisar los objetivos que se persiguen con el mismo,

Estos objetivos son:

- obtener la función de Strehlow  $R_0(Cl)$  en los medios acuosos concentrados de las disoluciones binarias del agua con los electrolitos HCl, NaCl,  $NH_4Cl$  y  $CaCl_2$  por voltamperometría cíclica del ferroceno en electrodo de pasta de carbono conductor,
- analizar el paralelismo de funciones análogas a la de Strehlow obtenidas por el mismo método, con los derivados simétricos disustituídos del ferroceno: 1,1'-dihidroximetilferroceno, 1,1'-diacetilferroceno y 1,1'-ferrocendicarboxilato de metilo (las fórmulas condensadas y desarrolladas de estas sustancias se muestran en la figura F3.1),
- comparar los resultados obtenidos con estudios encontrados en la literatura y
- discutir la validez de la hipótesis de Strehlow para los medios estudiados.

Hipótesis 3

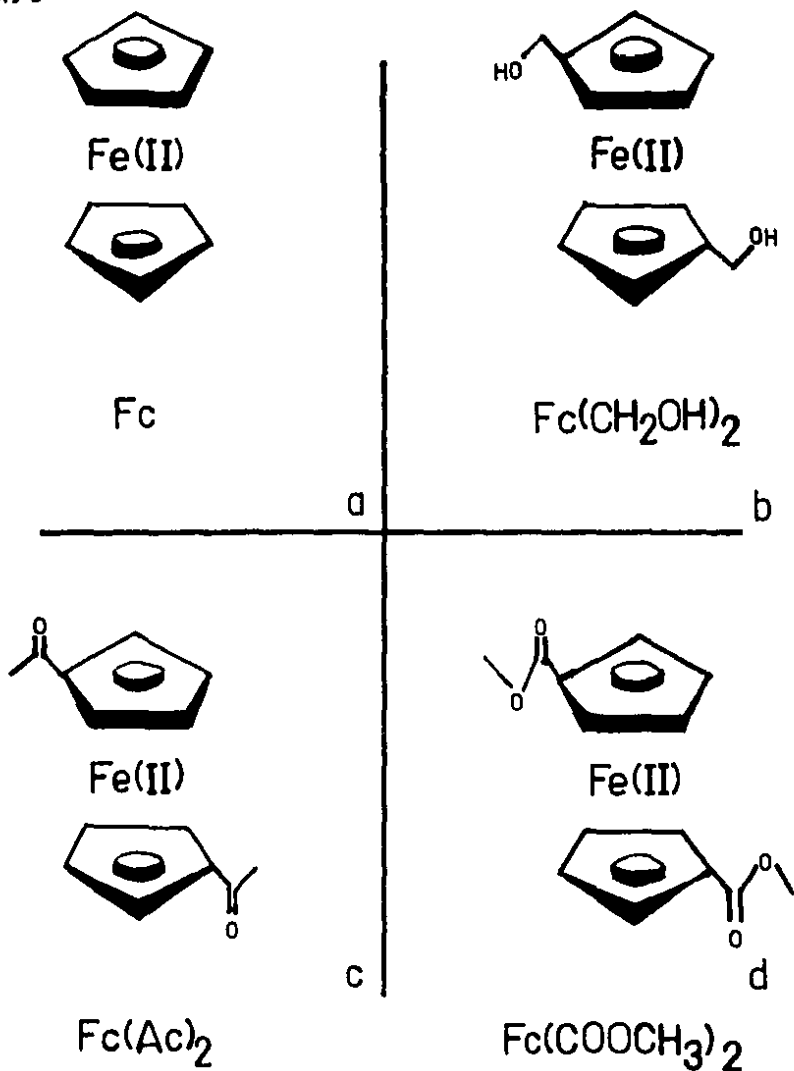


Figura F3.1.- Fórmulas desarrolladas y condensadas del ferroceno (F3.1 a) y sus derivados 1,1'-dihidroximetilferroceno (F3.1b), 1,1' - diacetilferroceno (F3.1c) y 1,1'- ferrocendicarboxilato de metilo (F3.1d).

#### Hipótesis 4

### 3.2.- La función de Strehlow $[E_0(\text{Cl})]$ para medios acuosos concentrados en el ion cloruro.

Por otra parte y también para comprender mejor los planteamientos de este trabajo se presentará muy brevemente la definición de la función de Strehlow, la posibilidad de su determinación experimental y una discusión de la contrastación entre hipótesis y resultados experimentales que posteriormente se va a realizar.

#### 3.2.1.- Estudio teórico.

La función de Strehlow se define teóricamente a través de la fuerza electromotriz de un arreglo de celdas galvánicas, como se presentará más adelante en esta misma sección. Primero se mostrará entonces el estudio de las celdas simples asociadas al arreglo para llegar al planteamiento de la hipótesis de Strehlow y a su función asociada.

#### Función teórica $w_{\text{PCL}}$ por potenciometría en disoluciones concentradas en el ion cloruro.

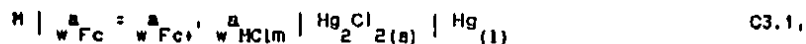
Se tiene una disolución acuosa concentrada del electrolito verdadero  $\text{MCl}_m$  en concentración molar  $C$  cuyo  $w_{\text{PCL}}$  se quiere determinar. (El subíndice  $w$  se utiliza en todas las propiedades termodinámicas referidas al agua pura como disolvente).

Como  $\text{MCl}_m$  es un electrolito verdadero se hace la suposición de que se encuentra totalmente disociado en la disolución y por lo tanto el juego de relaciones R2.4 a R2.10 son aplicables. Entonces por definición

$$w_{\text{PCL}} = -\log(w a_{\text{Cl}^-}) = -\log(w \gamma_{\text{Cl}^-} C) \quad \text{R 3.1.}$$

Una de las formas clásicas de intentar la determinación experimental de  $w_{\text{PCL}}$  (aceptado un marco de referencia adecuado) es por potenciometría a intensidad nula de una celda adecuada para tal fin.

Así, considérese la celda teórica sin unión:



siendo  $\text{Fc}$  el ferroceno,  $\text{Fc}^+$  el ion ferricinio,  $\text{M}$  el material conductor inerte en equilibrio con el electrolito,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$  la sal insoluble de cloruro mercurioso o calomel y  $\text{Hg}_{(l)}$  el mercurio metálico (cuyo subíndice  $l$  se ha usado para recordar que el estado de agregación de esta sustancia en condiciones normales es líquido).

### Hipótesis 5

De acuerdo al convenio IUPAC de potenciales, la fuerza electromotriz o diferencia de potencial a intensidad nula de la celda C3.1 ( $w_{AE}$ ) debe ser:

$$w_{AE} = w_{HgCl}^{\circ} + \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{w_{HgCl}}{w_{Hg(1)} w_{Cl^-}} - w_{Fc}^{\circ} - \frac{2.303RT}{F} \log \frac{w_{Fc+}}{w_{Fc}} \quad R3.2,$$

siendo aquí  $w_{HgCl}^{\circ}$  el potencial normal del electrodo de calomel y  $w_{Fc}^{\circ}$  el potencial normal del electrodo de ferricinio/ferroceno ( $Fc^+/Fc$ ), tomando como estado de estándar al agua pura.

Ahora bien, como en la celda C3.1  $w_{Fc} = w_{Fc+}$  y como además  $w_{HgCl} = w_{Hg(1)} = 1$  entonces

$$w_{AE} = w_{HgCl}^{\circ} - w_{Fc}^{\circ} - \frac{2.303RT}{2F} \log w_{Cl^-} \quad R3.3$$

y por lo tanto

$$w_{Cl} = F(w_{AE} + w_{Fc}^{\circ} - w_{HgCl}^{\circ}) / 2.303RT \quad R3.4.$$

### Función teórica $s_{Cl}$ por potenciometría en disoluciones concentradas en el ion cloruro.

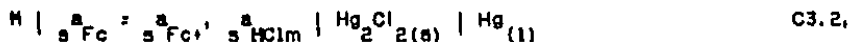
Se tiene ahora la misma disolución acuosa concentrada del electrolito verdadero  $MCl_m$  en concentración molar  $C$ , pero ahora se quiere determinar su  $s_{Cl}$ . (Ahora el subíndice  $s$  se utiliza para distinguir todas las propiedades termodinámicas en donde se toma como estado estándar a la disolución de  $MCl_m$  en concentración molar  $C$ ).

También ahora son válidas las relaciones R2.4 a R2.10 pero el estado estándar no es el agua pura, sino la disolución a composición de componentes mayoritarios (cf. Ginstrup (1970)).

Entonces por definición

$$s_{Cl} = -\log(a_{Cl^-}) = -\log(\gamma_{Cl^-} C) \quad R3.5.$$

Considérese entonces nuevamente la celda teórica sin unión



La fuerza electromotriz de la celda debe ser entonces:

$$s_{AE} = s_{HgCl}^{\circ} + \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{s_{HgCl}}{s_{Hg(1)} s_{Cl^-}} - s_{Fc}^{\circ} - \frac{2.303RT}{F} \log \frac{s_{Fc+}}{s_{Fc}} \quad R3.6,$$

Hipótesis 5

De acuerdo al convenio IUPAC de potenciales, la fuerza electromotriz o diferencia de potencial a intensidad nula de la celda C3.1 ( $w\Delta E$ ) debe ser:

$$w\Delta E = wE^{\circ}_{\text{HgCl}} + \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{w^{\text{a}}_{\text{HgCl}}}{w^{\text{a}}_{\text{Hg}(1)} w^{\text{a}}_{\text{Cl}^-}} - wE^{\circ}_{\text{Fc}} - \frac{2.303RT}{F} \log \frac{w^{\text{a}}_{\text{Fc}^+}}{w^{\text{a}}_{\text{Fc}}} \quad \text{R3.2,}$$

siendo aquí  $wE^{\circ}_{\text{HgCl}}$  el potencial normal del electrodo de calomel y  $wE^{\circ}_{\text{Fc}}$  el potencial normal del electrodo de ferricnio/ferroceno ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ), tomando como estado de estándar al agua pura.

Ahora bien, como en la celda C3.1  $w^{\text{a}}_{\text{Fc}} = w^{\text{a}}_{\text{Fc}^+}$  y como además  $w^{\text{a}}_{\text{HgCl}} = w^{\text{a}}_{\text{Hg}(1)} = 1$  entonces

$$w\Delta E = wE^{\circ}_{\text{HgCl}} - wE^{\circ}_{\text{Fc}} - \frac{2.303RT}{2F} \log w^{\text{a}}_{\text{Cl}^-} \quad \text{R3.3}$$

y por lo tanto

$$w_{\text{pCl}} = F(w\Delta E + wE^{\circ}_{\text{Fc}} - wE^{\circ}_{\text{HgCl}}) / 2.303RT \quad \text{R3.4.}$$

Función teórica  $w_{\text{pCl}}$  por potenciometría en disoluciones concentradas en el ion cloruro.

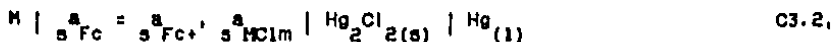
Se tiene ahora la misma disolución acuosa concentrada del electrolito verdadero  $\text{HCl}_m$  en concentración molar C, pero ahora se quiere determinar su  $w_{\text{pCl}}$ . (Ahora el subíndice s se utiliza para distinguir todas las propiedades termodinámicas en donde se toma como estado estándar a la disolución de  $\text{HCl}_m$  en concentración molar C).

También ahora son válidas las relaciones R2.4 a R2.10 pero el estado estándar no es el agua pura, sino la disolución a composición de componentes mayoritarios (cf. Ginstrup (1970)).

Entonces por definición

$$s_{\text{pCl}} = -\log(s^{\text{a}}_{\text{Cl}^-}) = -\log(s^{\text{a}}_{\text{Cl}^-} C) \quad \text{R3.5.}$$

Considérese entonces nuevamente la celda teórica sin unión



La fuerza electromotriz de la celda debe ser entonces:

$$s\Delta E = sE^{\circ}_{\text{HgCl}} + \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{s^{\text{a}}_{\text{HgCl}}}{s^{\text{a}}_{\text{Hg}(1)} s^{\text{a}}_{\text{Cl}^-}} - sE^{\circ}_{\text{Fc}} - \frac{2.303RT}{F} \log \frac{s^{\text{a}}_{\text{Fc}^+}}{s^{\text{a}}_{\text{Fc}}} \quad \text{R3.6,}$$

## Hipótesis 6

Sin embargo, por definición,  $sE^{\circ}_{\text{HgCl}}$  es el potencial del electrodo de calomel en una disolución de concentración molar C en el electrolito  $\text{MCl}_m$  y en donde las sustancias que componen el electrodo tendrían actividad unitaria; en tanto que  $sE^{\circ}_{\text{Fc}}$  es el potencial del electrodo de ferricinio/ferroceno en esas mismas condiciones.

Como además en la celda C3.2  $sA_{\text{Fc}} = sA_{\text{Fc}^+}$  se tiene que la ecuación R3.6 se reduce a

$$sAE = sE^{\circ}_{\text{HgCl}} - sE^{\circ}_{\text{Fc}} \quad \text{R3.7.}$$

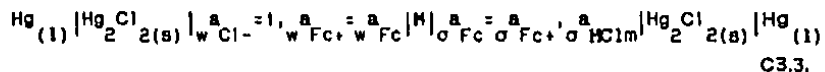
Esto es, por el estado estándar elegido, las disoluciones de las celdas representadas en C3.1 y C3.2 son tales que

$$s_{\text{Cl}} = 0 \quad \text{R3.8}$$

en cada caso.

### Función $R_0(\text{Cl})$ para disoluciones acuosas concentradas en el cloruro.

Por analogía con Strehlow (1966) puede construirse la combinación de celdas conectadas en serie (a través de M):



para estudiar la función  $R_0(\text{Cl})$ .  $\sigma_{\text{Fc}}$ ,  $\sigma_{\text{Fc}^+}$  y  $\sigma_{\text{MCl}_m}$  representan actividades de  $\text{Fc}$ ,  $\text{Fc}^+$  y  $\text{MCl}_m$  en cualquier disolvente.

\* Considerando como estado estándar a la disolución acuosa de  $\text{MCl}_m$  en concentración molar C para la celda de la derecha en C3.3.

Su composición es tal que  $sA_{\text{Fc}^+} = sA_{\text{Fc}}$ . Entonces, de acuerdo al convenio IUPAC de potenciales de electrodo, la fuerza electromotriz de la celda C3.3 ( $w_sAE$ ) debe ser

$$w_sAE = sAE + wAE^{\circ} = (sE^{\circ}_{\text{HgCl}} - sE^{\circ}_{\text{Fc}}) + (wE^{\circ}_{\text{Fc}} - wE^{\circ}_{\text{HgCl}}) \quad \text{R3.9.}$$

\* Considerando como estado estándar al agua pura para la celda de la derecha en C3.3.

Su composición es tal que  $wA_{\text{Fc}^+} = wA_{\text{Fc}}$ . Entonces, de acuerdo al convenio IUPAC de potenciales de electrodo la fuerza electromotriz de la celda C3.3 ( $w_wAE$ ) debe ser

$$w_wAE = w_sAE + wAE^{\circ} = (wE^{\circ}_{\text{HgCl}} - wE^{\circ}_{\text{Fc}}) - \frac{2.303RT}{F} \log w_{\text{Cl}^-} + (wE^{\circ}_{\text{Fc}} - wE^{\circ}_{\text{HgCl}})$$

R3.10

## Hipótesis 7

lo que se reduce a

$$w_w \Delta E = -(2.303RT \log(w_w \text{Cl}^-)) / F \quad \text{R3.11}$$

y por lo tanto

$$w_{\text{PCl}} = F(w_w \Delta E) / 2.303RT \quad \text{R3.12.}$$

Por otra parte, las ecuaciones R3.9 y R3.10 sólo pueden ser iguales entre sí en el caso de que

$$s^{\text{E}^0} \text{Fc} = w^{\text{E}^0} \text{Fc} \quad \text{R3.13.}$$

• Considerando la hipótesis de Strehlow para obtener la función  $R_0(\text{Cl})$ .

La hipótesis de Strehlow establece que la solvatación del ion  $\text{Fc}^+$  y del  $\text{Fc}$  son iguales sin importar el disolvente.

Strehlow (1966) también sugiere que, como el electrodo de calomel es indicador de los iones cloruro, se puede definir una función  $R_0(\text{Cl})$  a partir de la celda C3.3 de manera que

$$R_0(\text{Cl}) \equiv F(w_0 \Delta E) / 2.303RT \quad \text{R3.14.}$$

cuando  $\sigma$  representa cualquier disolvente.

$R_0(\text{Cl})$  se conoce como la función de Strehlow para el ion cloruro. Pero, ¿qué es lo que representa esta función?

De acuerdo al convenio IUPAC de potenciales la fuerza electromotriz de la celda C3.3 considerando en la celda de la derecha cualquier disolvente es:

$$w_0 \Delta E = \sigma \Delta E + w \Delta E^0 = (\sigma^{\text{E}^0} \text{HgCl} - \sigma^{\text{E}^0} \text{Fc} - \frac{2.303RT}{F} \log(w \text{Cl}^-)) + (w^{\text{E}^0} \text{Fc} - w^{\text{E}^0} \text{HgCl}) \quad \text{R3.15}$$

de manera que

$$\sigma_{\text{PCl}} = F(w_0 \Delta E + w^{\text{E}^0} \text{HgCl} - \sigma^{\text{E}^0} \text{HgCl} + \sigma^{\text{E}^0} \text{Fc} - w^{\text{E}^0} \text{Fc}) / 2.303RT \quad \text{R3.16.}$$

La hipótesis de Strehlow y la definición dada en R3.14 demuestran que

$$\sigma_{\text{PCl}} = R_0(\text{Cl}) + F(w^{\text{E}^0} \text{HgCl} - \sigma^{\text{E}^0} \text{HgCl}) / 2.303RT \quad \text{R3.17.}$$

y como también se puede demostrar que

$$F(w^{\text{E}^0} \text{HgCl} - \sigma^{\text{E}^0} \text{HgCl}) = \sigma^{\mu^0} \text{Cl}^- - w^{\mu^0} \text{Cl}^- \quad \text{R3.18.}$$

### Hipótesis 8

Aplicando las ecuaciones R2.1 y R3.18 en la R3.17 se tiene que

$$\sigma_{\text{PCI}} = R_0(\text{Cl}) + \log(w^{\sigma} \gamma_{\text{A}}) \quad \text{R3.19,}$$

que puede rearrreglarse para dar

$$\log(w^{\sigma} \gamma_{\text{A}}) = -R_0(\text{Cl}) - \log(\sigma_{\text{A}(\text{Cl})}) \quad \text{R3.20.}$$

de manera que de acuerdo con la ecuación R2.2,  $R_0(\text{Cl})$  puede interpretarse con  $w_{\text{PCI}}$ , como se muestra en la ecuación R3.21

$$R_0(\text{Cl}) = w_{\text{PCI}} \quad \text{R3.21.}$$

■ La función  $R_0(\text{Cl})$  en disoluciones acuosas concentradas de electrolitos del tipo  $\text{MCl}_m$ .

Cuando en la celda de la derecha de la combinación C3.3 se tiene una disolución acuosa concentrada en el electrolito  $\text{MCl}_m$  se tiene que al mismo tiempo se cumplen las ecuaciones de la R3.5 a la R3.9 y de la R3.14 a la R3.21 y que resulta un caso especial en que los subíndices  $\sigma$  se pueden cambiar por los  $\beta$ .

Hay que notar también que en este caso, combinando las ecuaciones R3.8, R3.19 y R3.21, puede concluirse entonces que

$$R_0(\text{Cl}) = w_{\text{PCI}} = -\log(w^{\beta} \gamma_{\text{Cl}^-}) \quad \text{R3.22.}$$

Puede observarse que, pese al resultado mostrado en la ecuación R3.22 (válida sólo cuando la celda de la derecha en la combinación C3.3 contiene una disolución acuosa y con las elecciones adecuadas de los estados estándar a dilución infinita y a componentes mayoritarios) todas las ecuaciones e interpretaciones físico-químicas derivables son consistentes.

También es importante considerar que la hipótesis de Strehlow hace posible escribir la siguiente igualdad para estos sistemas:

$$w_w \Delta E = w_s \Delta E \quad \text{R3.23.}$$

Las ecuaciones R3.9, R3.12 y R3.13, junto con la igualdad mostrada en R3.23 dan una base para la determinación experimental de la función  $R_0(\text{Cl})$ , ya que permiten concluir que

$$R_0(\text{Cl}) = F(\beta \Delta E + w E^{\circ}_{\text{Fc}} - w E^{\circ}_{\text{HgCl}}) / 2.303RT \quad \text{R3.24.}$$

Así, como valores de  $F$ ,  $R$ ,  $w E^{\circ}_{\text{Fc}}$  y  $w E^{\circ}_{\text{HgCl}}$  de precisión aceptable pueden encontrarse en la literatura a una temperatura  $T = 25^{\circ}\text{C}$ , el problema se limita a determinar experimentalmente la fuerza electromotriz de una celda como la representada en C3.2.



## Hipótesis 9

### 3.2.2.- Cuestionamiento.

¿Es posible determinar experimentalmente la función  $R_0(Cl)$ ?

Para poder determinar el valor experimental de  $s\Delta E$  por potenciometría hay que preparar una disolución en donde se cumpla la igualdad  $s\Delta E_{Fc^+} = s\Delta E_{Fc}$ .

Sin embargo hay algunos inconvenientes tales como:

- » baja solubilidad del ferroceno en las disoluciones acuosas concentradas de  $HCl_m$ ,
- » es difícil saber para qué juego de concentraciones se cumple la condición  $s\Delta E_{Fc^+} = s\Delta E_{Fc}$  porque la disolución está concentrada en electrolitos verdaderos

Es cierto que variando la relación de concentraciones de ferroceno y ferricinio puede encontrarse  $sE^0_{Fc}$  con respecto a un electrodo sensible a los iones cloruro por extrapolación cuando las concentraciones de  $Fc^+$  y  $Fc$  tienden a cero; pero los métodos de extrapolación de este tipo no son muy precisos.

Otra forma experimental de determinar el valor de  $s\Delta E$  es medir el valor de  $sE^0_{Fc}$  directamente, utilizando como electrodo de referencia un electrodo sensible a los iones cloruro y sumergiendo ambos electrodos en la disolución de  $HCl_m$  de concentración molar  $C$ .

Puede pensarse entonces en obtener un valor estimado de  $sE^0_{Fc}$  por la determinación de su potencial de media onda por polarografía clásica o por voltamperometría de estado estacionario sobre electrodo giratorio de disco. Sin embargo, se observa que en las disoluciones acuosas concentradas en el ion cloruro la onda polarográfica de reducción del ion ferricinio está muy cercana al muro de oxidación del microelectrodo de mercurio goateante, lo que hace imposible utilizar este recurso.

También es posible preparar electrodos conductores de pasta de carbono con el ferroceno y utilizando al mismo electrolito de estudio como aglutinante; posteriormente una voltamperometría de barrido triangular en los electrodos de carbono preparados, utilizando un electrodo de calomel preparado *in situ*, y un electrodo auxiliar de carbón vítreo (todos ellos sumergidos en el electrolito de estudio) puede hacer posible la determinación experimental de un valor estimado de  $sE^0_{Fc}$ .

Habiendo determinado por algún método el valor de  $s\Delta E$ , la ecuación R3.24 lleva al conocimiento de la función  $R_0(Cl)$ .

Gracias a la posibilidad de preparar los electrodos conductores de pasta de carbono y hacer voltamperometría de barrido triangular en ellos, se decidió hacer uso de esta última técnica.

## Hipótesis 10

### ¿Es posible verificar la hipótesis de Strehlow experimentalmente?

La hipótesis de Strehlow ha sido profusamente aplicada por su autor y otros investigadores para estimar coeficientes de actividad de transferencia de los iones desde el agua hacia disolventes tales como

- \* líquidos moleculares con poca autoprotólisis y de constante dieléctrica relativamente alta,
- \* mezclas de esos mismos disolventes y
- \* mezclas de agua con electrolitos concentrados.

Si bien en los dos primeros casos la hipótesis puede sustentarse porque se reúnen varias de las condiciones que la fundamentan teóricamente cuando se usa un par redox como el de  $Fc^+/Fc$  (cf. Strehlow (1966)), en el tercer caso esto no es tan evidente por los elevados valores de fuerza iónica y sus consiguientes interacciones electrostáticas.

Recuérdese que las hipótesis extratermodinámicas de análogos ion-molécula se basan en la consideración de despreciar las contribuciones electrostáticas no específicas a la energía de solvatación y en este caso debe esperarse que esta contribución aumente y no sea despreciable al aumentar la concentración molar del electrolito.

Por lo tanto, es de esperarse que en las funciones de Strehlow las desviaciones ocasionadas por las contribuciones electrostáticas muestren un máximo comprendido entre las disoluciones diluidas y las disoluciones concentradas en los que ya se encuentran presentes los conglomerados iónicos.

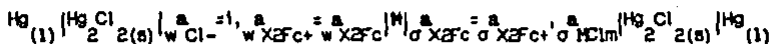
Aunque es evidente que las contribuciones electrostáticas no específicas a la energía de solvatación son mayores en el caso del  $Fc^+$  que en el caso del  $Fc$  no es tan sencillo diseñar un experimento que permita rechazar la hipótesis o bien observar en qué momento se comienzan a presentar desviaciones al comportamiento esperado cuando ésta no se puede rechazar. (Hay que recordar que la hipótesis de Strehlow es indemostrable experimentalmente porque esta relacionada con propiedades iónicas).

Sin embargo, puede imaginarse un experimento relacionado con estos tópicos que se basa en una idea similar a la de las funciones de Hammett  $H_0$  y  $H_{-1}$ , según lo discuten Strehlow (1966) y Popovych (1981).

El experimento propuesto consiste en estudiar la función de Strehlow  $R_0(Cl)$  con una familia de ferrocenos simétricamente disustituídos del tipo  $X_2Fc^+/X_2Fc$ , donde X representa un sustituyente que ocupa las posiciones 1 y 1' de los anillos de ciclopentadienilo.

## Hipótesis II

Por lo tanto, si se construye la combinación de celdas:



C3.4,

su fuerza electromotriz de acuerdo al convenio IUPAC de potenciales debe ser

$$w_0 \Delta E_X = \sigma \Delta E_X + w \Delta E^0_X \quad \text{R3.25,}$$

y de acuerdo a la ecuación R3.24, considerando que se puede sustituir  $\sigma$  por  $\sigma$ , puede deducirse también la expresión

$$R_0(\text{Cl}) = F(\sigma \Delta E_X + w E^0_{\text{X}^{2\text{Fc}}} - w E^0_{\text{HgCl}}) / 2.303RT \quad \text{R3.26.}$$

Si ahora se supone que  $w E^0_{\text{X}^{2\text{Fc}}} = \sigma E^0_{\text{X}^{2\text{Fc}}}$ , de acuerdo a la hipótesis de Strehlow y como además se puede escribir

$$w E^0_{\text{X}^{2\text{Fc}}} = w E^0_{\text{Fc}} + K_X \quad \text{R3.27,}$$

(donde  $K_X$  es una constante que depende de la naturaleza del sustituyente), puede deducirse la relación

$$F(\sigma \Delta E_X + w E^0_{\text{X}^{2\text{Fc}}} - w E^0_{\text{HgCl}}) / 2.303RT = R_0(\text{Cl}) - F K_X / 2.303RT = \chi R_0(\text{Cl}) \quad \text{R3.28.}$$

Esto es, la igualdad establecida en la ecuación R3.13 que se deduce de la hipótesis de Strehlow debe ser un caso particular de la condición  $\sigma E^0_{\text{X}^{2\text{Fc}}} = w E^0_{\text{X}^{2\text{Fc}}}$ , la cual debe ser cierta si la hipótesis de Strehlow es válida y los derivados elegidos no tienen algún comportamiento anómalo.

### 3.2.3.- Contratación de los resultados experimentales con el estudio teórico.

Con lo establecido hasta este punto puede ya comprenderse la metodología del trabajo experimental realizado, así como los criterios de contrastación que pueden derivarse de las hipótesis formuladas.

En principio pueden tomarse dos criterios de estudio de las funciones  $R_0(\text{Cl})$  y  $\chi R_0(\text{Cl})$  para analizar la validez de la hipótesis de Strehlow; éstos son:

- \* el efecto del catión sobre el comportamiento de estas funciones y
- \* el paralelismo existente entre  $R_0(\text{Cl})$  y  $\chi R_0(\text{Cl})$ .

Sin embargo, estos dos criterios de estudio pueden ser utilizados con diferentes enfoques, según sea el conjunto de conocimientos que se utilice como principio de análisis.

## Hipótesis 12

En este caso existen tres enfoques que se pueden utilizar como punto de partida:

- un análisis basado en las definiciones de los coeficientes de actividad de concentración de electrolitos verdaderos y de los coeficientes de actividad de transferencia de disolvente,
- un análisis basado en la ecuación de Scatchard-Pitzer, por medio de un estudio enfocado dentro de las ideas de los modelos electrostáticos y
- un análisis basado en la funcionalidad de  $R_0(\text{Cl})$  con la actividad del agua, cuyo enfoque queda enmarcado dentro de las afirmaciones de la ley de Zdanovskii y los planteamientos de la teoría de hidratación de Robinson y Stokes.

A continuación se deducen las posibles interpretaciones de los criterios de contrastación según sea el enfoque adoptado para el estudio.

### Análisis propuesto por las definiciones de los coeficientes de actividad de concentración y de transferencia de disolvente para electrolitos verdaderos.

En disoluciones acuosas concentradas de electrolitos del tipo  $\text{MCl}_m$  resulta lógico esperar que la función  $R_0(\text{Cl})$  dependa del catión ya que mientras más se solvate el catión menos agua disponible queda para solvatar al ion  $\text{Cl}^-$ .

Por otra parte, generalmente se acepta que en el agua se solvatan más los cationes que los aniones por las interacciones químicas específicas de aquéllos con los pares electrónicos no enlazantes del disolvente. (Cf. Popovych (1981)).

También se ha revisado que el signo de los valores logarítmicos de los coeficientes de actividad de transferencia de disolvente indica si una especie se encuentra más solvatada en el disolvente considerado que en el agua pura (signo negativo) o si está más solvatada en el agua pura que en el disolvente considerado (signo positivo).

Como en las disoluciones acuosas concentradas en electrolitos verdaderos del tipo  $\text{MCl}_m$   $R_0(\text{Cl}) = -\log(w^{\pm} \gamma_{\text{Cl}^-})$  si se cumple la hipótesis de Strehlow, se concluye que si  $R_0(\text{Cl}) < 0$  entonces el ion cloruro está más solvatado en el agua pura que en la disolución del electrolito. Mientras más negativo sea el valor de  $R_0(\text{Cl})$  menos solvatado estará el ion  $\text{Cl}^-$  en el medio considerado que en el agua pura.

Hipótesis 13

Por lo tanto, si es cierto que en las disoluciones acuosas los cationes están más solvatados que los aniones, en las disoluciones acuosas concentradas de electrolitos del tipo  $\text{HCl}_m$  debe esperarse que las funciones  $R_0(\text{M})$  conjugadas a las  $R_0(\text{Cl})$  en un mismo medio sean tales que se cumplan las relaciones de orden

$$R_0(\text{M}) < R_0(\text{Cl}) < 0 \quad \text{R3.29,}$$

para una composición dada del electrolito en agua.

Además, las ecuaciones R2.8 y R2.9 permiten ver que

$$-\log(w \gamma_{\text{HCl}_m \text{Cl}})^{(1+m)} = -\log(w \gamma_{\text{H}_m \text{Cl}}) - m \log(w \gamma_{\text{Cl}}) \quad \text{R3.30}$$

lo que implica que

$$-\log(w \gamma_{\text{HCl}_m}) = R_0(\text{H}) + m R_0(\text{Cl}) \quad \text{R3.31.}$$

Por lo que es de esperarse que para disoluciones de electrolitos del tipo  $\text{HCl}_m$  de igual actividad pero diferente catión M, a menor solvatación del catión respecto del agua pura ( $R_0(\text{H})$  más negativo) es de esperar mayor solvatación del  $\text{Cl}^-$  ( $R_0(\text{Cl})$  más positivo).

Como los iones tienden a solvatar más cuando tienen un radio iónico pequeño, carga eléctrica alta y baja polarizabilidad es lógico esperar también la siguiente relación de orden en los diferentes electrolitos para disoluciones de igual actividad en el electrolito respectivo:

$$\text{HCl}R_0(\text{H}) < \text{HCl}_2R_0(\text{H}) < \text{HCl}R_0(\text{H}) \quad \text{R3.32,}$$

lo que implica

$$\text{HCl}R_0(\text{Cl}) > \text{HCl}_2R_0(\text{Cl}) > \text{HCl}R_0(\text{Cl}) \quad \text{R3.33.}$$

Es así como, para verificar las relaciones R3.33, se propone estudiar las funciones de Strehlow para  $\text{Cl}^-$  en disoluciones acuosas concentradas de  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $\text{CaCl}_2$  con el método voltamperométrico descrito anteriormente, con el apoyo de una gráfica de  $R_0(\text{Cl})$  vs  $-\log(w \gamma_{\text{HCl}_m})$ .

Esas mismas gráficas pueden servir para comparar el paralelismo de las funciones  $R_0(\text{Cl})$  y  $\chi R_0(\text{Cl})$  para cada uno de los electrolitos propuestos.

Hipótesis 14

Análisis basado en la ecuación de Scatchard-Pitzer,

La ecuación propuesta por Scatchard (1936) y luego por Pitzer (1979) para los coeficientes de actividad de concentración de iones es

$$\log(w\gamma_i) = - \frac{0.509z_i^2 I}{(1 + I)} + \sum_j \beta_{ij}(I) C_j \quad R3.34,$$

donde  $z_i$  representa la carga eléctrica del  $i$ -ésimo ion,  
 $I$  representa la fuerza iónica de la disolución,  
 $C_j$  representa la concentración molar de la  $j$ -ésima especie y  
 $\beta_{ij}(I)$  representa una función característica de las especies  $i$ -ésima y  $j$ -ésima que sólo depende de la fuerza iónica.

El primer término del miembro derecho de la ecuación R3.34 es una aproximación a la ecuación modificada de la teoría de Debye-Hückel (sólo válida en agua y en disolventes de constante dieléctrica parecida a la del agua).

El segundo término de ese mismo miembro derecho de la ecuación R3.34 es el término que contabiliza las interacciones iónicas por parejas y los  $\beta_{ij}(I)$  son los llamados coeficientes de interacción a los que se ha hecho alusión en este trabajo.

Nótese que en el caso de que el término de los coeficientes de interacción sea despreciable, una gráfica de  $\log(w\gamma_i)$  vs  $I/(1 + I)$  da lugar a una recta de ordenada al origen cero y pendiente igual a  $-0.509z_i^2$ .

Para poder establecer esta gráfica con los resultados experimentales se recordará que, de acuerdo a la ecuación R3.22

$$-\log(w\gamma_{Cl^-}) = R_0(Cl) + \log C \quad R3.35$$

en tanto que para disoluciones binarias de electrolitos del tipo  $HCl_m$  es fácil demostrar que

$$I = \frac{1}{2}(m^2 + m)C \quad R3.36.$$

Aunque es de esperarse que las interacciones electrostáticas en las disoluciones de electrolitos en estudio no sean despreciables, si se espera poder observar tendencias claras en cuanto a la diferente solvatación de los cationes y entonces poder interpretar las desviaciones observadas del comportamiento "ideal".

Las gráficas de  $\log(w\gamma_i)$  vs  $I/(1 + I)$  también pueden utilizarse para analizar las relaciones de orden R3.33 y el paralelismo de las funciones  $R_0(Cl)$  y  $\chi R_0(Cl)$  para un mismo electrolito.

Hipótesis 15

Análisis basado en los resultados de la ley de Zdanovskii.

La ley de Zdanovskii permite deducir la ecuación de Mikulin (cf. Frolov (1981)), la cual establece que, para disoluciones de una sustancia o de un electrolito que cumplen con esa ley, el coeficiente de actividad de concentración de esa sustancia o electrolito sólo es función de la actividad de agua y de una suma de concentraciones estequiométricas según la relación

$$w_{\text{el}} = F_{\text{el}}(a_w) / \sum v_i C_i \quad \text{R3.37,}$$

siendo  $F_{\text{el}}(a_w)$  una función determinable experimentalmente que sólo depende de la actividad del agua y que es característica para cada sustancia o electrolito,  $v_i$  es la suma de coeficientes estequiométricos de los iones del electrolito  $i$ -ésimo en la disolución (para sustancias neutras no electrolíticas  $v_i \approx 1$ ) y  $C_i$  su concentración molar.

Para disoluciones binarias de electrolitos acuosos del tipo  $\text{HCl}_m$ , la ecuación R3.37 puede escribirse

$$w_{\text{HCl}_m} = F_{\text{HCl}_m}(a_w) / \nu C \quad \text{R3.38,}$$

donde  $\nu = (1 + m)$ .

Vdovenko y Ryazanov (1968) han sugerido que se extienda la forma de esta ecuación a los coeficientes de actividad de iones de manera que postulan que

$$w_{\text{ion}} = f_{\text{ion}}(a_w) / \sigma \quad \text{R3.39,}$$

siendo  $f_{\text{ion}}(a_w)$  una función que sólo depende de la actividad del agua y que es característica para cada ion y  $\sigma$  es la suma de concentraciones de todas las especies disueltas en la disolución.

De manera que en las disoluciones acuosas binarias de electrolitos del tipo  $\text{HCl}_m$ , si  $\text{HCl}_m$  es un electrolito verdadero totalmente disociado, la ecuación R3.39 puede escribirse

$$w_{\text{Cl}^-} = f_{\text{Cl}^-}(a_w) / \nu C \quad \text{R3.40,}$$

para el ion cloruro.

Así, de R3.40 puede deducirse fácilmente la expresión

$$w_{\text{pCl}} = -\log(w_{\text{Cl}^-} C) = \log v - \log(f_{\text{Cl}^-}(a_w)) \quad \text{R3.41}$$

y entonces

$$\log(f_{\text{Cl}^-}(a_w)) = \log v - w_{\text{pCl}} \quad \text{R3.42.}$$

Hipótesis 16.

Ahora bien, pueden considerarse dos casos cuando se ha seguido este enfoque hasta aquí.

Si la hipótesis de Strehlow se considera aceptable.

Si se acepta que la hipótesis de Strehlow es válida para las disoluciones acuosas de electrolitos del tipo  $\text{HCl}_m$ , la ecuación R3.42 también se puede escribir como

$$\log(f_{\text{Cl}^-}(a_w)) = \log v - R_0(\text{Cl}) \quad \text{R3.43.}$$

De esta forma y de acuerdo a la ecuación R3.43, si se grafica  $[\log v - R_0(\text{Cl})]$  vs  $a_w$  se debe obtener una sola función, independientemente de la naturaleza del catión. Obviamente el significado de esa gráfica es el ser el valor del logaritmo decimal de la función única del ion cloruro en disoluciones acuosas dependiente de la actividad del agua deducida por Vdovenko y Ryazanov (1968) por cálculos estadísticos.

En ese caso, también se puede deducir la expresión de una familia de funciones análogas  $\chi f_{\text{Cl}^-}(a_w)$  tal que

$$\log(\chi f_{\text{Cl}^-}(a_w)) = \log v - \chi R_0(\text{Cl}) \quad \text{R3.44.}$$

Las funciones definidas en R3.44 deben ser paralelas a la función definida en R3.43 ya que, de acuerdo a R3.28

$$\begin{aligned} \log(\chi f_{\text{Cl}^-}(a_w)) &= \log v - R_0(\text{Cl}) + \#k_X/2.303RT = \\ &= \log(f_{\text{Cl}^-}(a_w)) + \#k_X/2.303RT \quad \text{R3.45.} \end{aligned}$$

De esta forma, las gráficas propuestas por las ecuaciones R3.43 y R3.45 permiten analizar el paralelismo de las funciones  $R_0(\text{Cl})$  y  $\chi R_0(\text{Cl})$  y la congruencia de la hipótesis de Strehlow. También permiten estudiar las relaciones de orden presentadas en las ecuaciones R3.31 y R3.32, utilizando para ello actividades de electrolitos reportadas en la literatura y los valores de las funciones de  $R_0(\text{Cl})$  y  $\chi R_0(\text{Cl})$  obtenidas experimentalmente.

Sin embargo, ¿qué ocurre ahora si la hipótesis de Strehlow no se considera válida?

Si la hipótesis de Strehlow no se considera válida.

Hasta el momento sólo se han establecido criterios de contrastación que se utilizarán para analizar los resultados experimentales y ver si se puede rechazar la hipótesis de Strehlow con base en el efecto del catión en las funciones de Strehlow y al paralelismo de estas mismas funciones.



### Hipótesis 17

Sin embargo, la ecuación de Mikulin, numerada en este trabajo como R3.37, permite encontrar una interpretación aproximada para la función  $R_0(\text{Cl})$  aun en el caso en el que no sea válida la hipótesis de Strehlow. A continuación se hará la deducción de este significado alternativo.

La fuerza electromotriz de la celda C3.2 también puede escribirse como

$$s^{\Delta E} = w^{\text{HgCl}} \cdot \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{1}{w^{\text{Cl}^-}} - s^{\text{Fc}} \quad \text{R3.46,}$$

en donde el potencial del electrodo de calomel se ha referido al agua pura en tanto que el de ferroceno se ha referido a la disolución acuosa de concentración molar C en el electrolito  $\text{HCl}_m$ .

Ahora bien, como para el electrodo de ferroceno

$$w^{\text{Fc}} + \frac{2.303RT}{F} \log \frac{w^{\text{Fc}^+}}{w^{\text{Fc}}} = s^{\text{Fc}} + \frac{2.303RT}{F} \log \frac{s^{\text{Fc}^+}}{s^{\text{Fc}}} \quad \text{R3.47,}$$

entonces

$$s^{\Delta E} = w^{\text{HgCl}} - \frac{2.303RT}{F} \log(w^{\text{Cl}^-}) - w^{\text{Fc}} - \frac{2.303RT}{F} \log \frac{w^{\text{Fc}^+} s^{\text{Fc}}}{s^{\text{Fc}^+} w^{\text{Fc}}} \quad \text{R3.48,}$$

y por definición de los coeficientes de actividad de transferencia de disolvente

$$s^{\Delta E} = w^{\text{HgCl}} - w^{\text{Fc}} - \frac{2.303RT}{F} \log(w^{\text{Cl}^-}) + \frac{2.303RT}{F} \log \frac{w^{\text{Fc}} s^{\text{Fc}}}{w^{\text{Fc}^+} s^{\text{Fc}^+}} \quad \text{R3.49,}$$

que también puede escribirse como

$$F(s^{\Delta E} + w^{\text{Fc}} - w^{\text{HgCl}}) / 2.303RT = w^{\text{Cl}^-} + \log(w^{\text{Fc}} s^{\text{Fc}}) - \log(w^{\text{Fc}^+} s^{\text{Fc}^+}) \quad \text{R3.50.}$$

Como el miembro izquierdo de la ecuación R3.50 es igual a  $R_0(\text{Cl})$  según la ecuación R3.24, se tiene que

$$R_0(\text{Cl}) = w^{\text{Cl}^-} + \log(w^{\text{Fc}} s^{\text{Fc}}) - \log(w^{\text{Fc}^+} s^{\text{Fc}^+}) \quad \text{R3.51.}$$

Esto es, si la hipótesis de Strehlow no es válida,  $R_0(\text{Cl})$  debe interpretarse como lo indica la ecuación R3.51

En primera aproximación, como el Fc es una sustancia neutra, puede considerarse que  $w^{\text{Fc}} \approx 1$ . Por otra parte, si el Fc y el  $\text{Fc}^+$  son microcomponentes en el sistema, también  $s^{\text{Fc}^+} \approx 1$  (cf. Ginstrup (1970)). Entonces la ecuación R3.51 puede reducirse a

Hipótesis 18

$$R_0(\text{Cl}) = -\log((w_{\text{Cl}} - C) w_{\text{Fc}^+}) = -\log((w_{\text{Cl}} - w_{\text{Fc}^+})C) \quad \text{R3.52.}$$

Esto implica que mientras la disolución esté más concentrada en el electrolito  $\text{HCl}_m$  mayor será la diferencia entre  $R_0(\text{Cl})$  y  $w_{\text{Cl}}$  por el factor  $-\log(w_{\text{Fc}^+})$ .

Por otra parte, si se cumple la ley de Zdanovskü y como el  $\text{Fc}^+$  y el  $\text{Cl}^-$  son microcomponentes en el sistema, según Frolov (1981) puede deducirse de la ecuación de Mikulin que

$$w_{\text{Fc}^+}^* = (2C^*_{\text{FcCl}} w_{\text{FcCl}}^*) / v_{\text{el}} C_{\text{el}} \quad \text{R3.53,}$$

en donde los asteriscos señalan que la propiedad es para las disoluciones binarias isopiéticas de ese electrolito con la mezcla y el subíndice el para el macrocomponente de la mezcla en cuestión.

De las ecuaciones R2.10, R3.52 y R3.53 se deduce que

$$R_0(\text{Cl}) = -\log(w_{\text{FcCl}}^* C) = -\log[(2C^*_{\text{FcCl}} w_{\text{FcCl}}^* / v_{\text{el}} C_{\text{el}}) C] \quad \text{R3.54;}$$

entonces

$$R_0(\text{Cl}) = -\log(4w_{\text{FcCl}}^* / v_{\text{el}} C_{\text{el}}) \quad \text{R3.55.}$$

De la ecuación anterior se deduce que

$$-\log(w_{\text{FcCl}}^*) = R_0(\text{Cl}) - \log(v_{\text{el}} C_{\text{el}} / 4) \quad \text{R3.56.}$$

lo que implica que, conociendo  $R_0(\text{Cl})$  se puede tener una medida de  $-\log(w_{\text{FcCl}}^*)$ .

De acuerdo a las ecuaciones R3.38 y R3.56 se observa que al representar gráficamente  $[R_0(\text{Cl}) - \log(v_{\text{el}} C_{\text{el}} / 4)]$  vs  $a_w$  debe obtenerse una función única para las disoluciones acuosas de electrolitos del tipo  $\text{HCl}_m$ ; esto es, la función debe ser independiente de la naturaleza del catión porque representa el valor logarítmico de la función única del cloruro de ferricinio en agua dependiente de la actividad del agua ( $F_{\text{FcCl}}(a_w)$ ).

Una combinación de las ecuaciones R3.28 y R3.56 también muestra que se pueden definir las funciones análogas  $F_{X2\text{FcCl}}(a_w)$  a partir de la ecuación

$$-\log(w_{\text{FcCl}}^*) = X R_0(\text{Cl}) - \log(v_{\text{el}} C_{\text{el}} / 4) + F_{X2\text{FcCl}} / 2.303RT \quad \text{R3.57,}$$

Un estudio del paralelismo existente entre las gráficas de  $[R_0(\text{Cl}) - \log(v_{\text{el}} C_{\text{el}} / 4)]$  y  $[X R_0(\text{Cl}) - \log(v_{\text{el}} C_{\text{el}} / 4)]$  vs  $a_w$  y datos encontrados en la literatura de la actividad de electrolitos como el  $\text{CaCl}_2$  pueden servir para evaluar la calidad de los resultados experimentales obtenidos, aun cuando no sea válida la hipótesis de Strehlow!

## Hipótesis 19

Por otra parte, si se puede estimar la actividad de los iones cuando se conoce la actividad del electrolito, el estudio anterior también serviría para comparar ese valor estimado con  $R_0(\text{Cl})$  y concluir si la hipótesis de Strehlow es válida o no en estos sistemas.

La teoría de hidratación de Robinson y Stokes extendida para iones puede utilizarse con esa finalidad, a través de los valores obtenidos y recopilados por Bates, *et al* (1973). Es por ello que se sugiere hacer esta contrastación cuando se han estimado los valores de la actividad del cloruro de ferricinio. (Para una discusión más detallada sobre este punto también puede consultarse el apéndice B).

### Una observación

La contrastación propuesta en los párrafos precedentes, dentro de los diferentes enfoques encontrados puede dar una visión panorámica del comportamiento del ion cloruro en las disoluciones acuosas concentradas de electrolitos del tipo  $\text{MCl}_m$  y no sólo sobre la validez de la hipótesis de Strehlow.

Sin embargo, en su momento el punto de la discusión central estará constituido por la refutación o aceptación de la hipótesis de Strehlow, de acuerdo a los objetivos propuestos para este trabajo.

## Hipótesis 20

### 3.3.- Las hipótesis y el plan de trabajo.

A continuación se reunirán las hipótesis de trabajo acumuladas para realizar el trabajo experimental y se esbozará un plan de trabajo surgido de los objetivos propuestos, las hipótesis formuladas y la contrastación que se va a realizar de los resultados experimentales y el estudio presentado en esta sección.

#### 3.3.1.- Las hipótesis de trabajo.

El conjunto de hipótesis de mayor relevancia sobre el que se realizará el análisis y la discusión de los resultados obtenidos durante la fase de experimentación de este trabajo son:

- la semisuma de potenciales característicos de picos conjugados en la voltamperometría cíclica de las sustancias representadas por la fórmula  $X_2Fc$  dispersas en pasta de carbono conductora, utilizando como aglutinante el mismo electrolito de estudio y a velocidades de barrido de potencial lentas (del orden de 1 mV/s), es igual al valor de  $\int_{-E^0}^{E^0} X_2Fc$  referido al electrodo de referencia que se esté utilizando (o al menos es una medida de ese parámetro),
- el cloruro mercurioso o calomel es una sustancia estable en las disoluciones acuosas concentradas de electrolitos del tipo  $HCl_m$ ,
- se espera el cumplimiento de las relaciones R3.29 a R3.33 en las disoluciones acuosas concentradas de electrolitos del tipo  $HCl_m$  en las que se cumpla la hipótesis de Strehlow,
- se espera encontrar paralelismo entre la función  $R_0(Cl)$  y sus análogas  $\chi R_0(Cl)$ , aunque no se verifique la hipótesis de Strehlow,
- se considera que los valores de  $\omega_p(Cl)$  son del orden de los estimados a partir de la teoría de hidratación de Robinson y Stokes.

## Hipótesis 21

### 3.3.2.- El plan de trabajo.

Los experimentos fueron realizados contemplando una metodología que consideró las siguientes etapas:

- diseño experimental,
- experimentos previos,
- selección de condiciones de trabajo,
- obtención de los valores experimentales  $\Delta E_x$  en los diferentes medios y
- obtención de la función de Strehlow  $R_0(Cl)$  y sus análogas  $\chi R_0(Cl)$  en los diferentes medios.

A continuación se desarrolla el capítulo concerniente a la parte experimental y los resultados obtenidos.

## Experimentos 1

### PARTE EXPERIMENTAL..... 49

#### CONTENIDO.

4.1. - Notas preliminares.....	50
4.1.1. - De las disoluciones.....	50
4.1.2. - De la celda.....	50
4.2. - Experimentos previos.....	54
4.2.1. - Del electrodo de referencia.....	54
4.2.2. - De los barridos de potencial.....	56
4.2.3. - Del electrodo de pasta de carbono.....	56
4.3. - Funciones experimentales $R_0(C1)$ y sus análogas obtenidas por el método voltamperométrico.....	61
4.3.1. - De los valores $S_{AE}$ y $S_{AE_X}$ del electrodo de calomel <i>in situ</i> .....	61
4.3.2. - Funciones $R_0(C1)$ y $\chi R_0(C1)$ obtenidas con los sistemas redox ferricinio/ferroceno y 1,1'-dihidroximetilferricinio/1,1'-dihidroximetilferroceno... 61	
4.3.3. - Gráficas de $R_0(C1)$ y de $\chi R_0(C1)$ .....	64

## Experimentos 2

### 4.1.- Notas preliminares.

En este capítulo se señalan los puntos más importantes sobre los aspectos experimentales del trabajo. Con ello se pretende dar los elementos de comprensión suficientes para su discusión posterior, así como bases para el análisis de los razonamientos seguidos en ella.

Como en cualquier trabajo de naturaleza experimental, la forma más conveniente de empezar es elaborar un diseño que dé como resultado una guía para marcar las actividades a desarrollar en el tiempo, así como su organización e interrelación.

De ese diseño se eligió la composición de las disoluciones acuosas de estudio en este trabajo así como la técnica voltamperométrica a aplicar.

A continuación se mencionan los detalles y observaciones pertinentes a las generalidades de la parte experimental.

#### 4.1.1.- De las disoluciones.

Para cada electrolito estudiado se preparó un conjunto de disoluciones acuosas equivalentes en su concentración molar de cloruro; con esto también se abarca prácticamente el mismo intervalo de actividad de agua para las disoluciones de los diferentes electrolitos. (Sólo en el caso del HCl, por su importancia, se extendió el estudio para concentraciones más elevadas).

En la tabla T4.1 se muestran las disoluciones preparadas de acuerdo a los valores reportados por Weast (1974). En el apéndice A, al final de este trabajo, se anexan tablas que resumen algunos parámetros y fórmulas de importancia para la presentación posterior de los resultados experimentales.

#### 4.1.2.- De la celda.

Para poder obtener los voltamperogramas del ferroceno y sus derivados en el electrodo de pasta de carbono conductor con aglutinante electrolítico se utilizó un montaje de tres electrodos y un baño para controlar la temperatura a 25°C ± 1°C. Un esquema de la celda utilizada se muestra en la figura F4.1.

Un electrodo cilíndrico de carbón vítreo fue utilizado como electrodo auxiliar.

El electrodo de pasta de carbono conductor fue utilizado como electrodo de trabajo, siguiendo para su preparación las recomendaciones de Chouaib y Dosai (1980).

Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel preparado *in situ*.

### Experimentos 3

Tabla T4.1.- Concentraciones molares de las disoluciones preparadas para obtener las funciones de Strehlow.

Sustancia	Número de la disolución			
	1	2	3	4
HCl <sup>m</sup>	0.98	1.98	3.17	4.10
NaCl	1.03	2.03	3.06	4.15
NH <sub>4</sub> Cl	1.04	2.12	3.13	3.95
CaCl <sub>2</sub>	0.52	0.98	1.53	2.00

<sup>m</sup> para HCl también se prepararon disoluciones de concentración molar 1.04, 2.013, 4.02, 6.08, 7.84, 9.78 y 11.54

#### Detalles de preparación del electrodo de pasta de carbono.

Para cada experimento voltamperométrico es necesario preparar un electrodo de pasta de carbono con la composición adecuada.

Para su preparación se utilizaron 50 mg de polvo de grafito puro, aproximadamente 100  $\mu$ l de la disolución acuosa del electrolito en cuestión y menos de 0.5 mg del compuesto cuyo voltamperograma se desea obtener.

La pasta se forma mezclando los componentes en un vidrio de reloj con una espátula de material inerte, integrando los componentes a la mezcla de manera que la pasta resulte lo más homogénea posible (lo que se logra en un lapso que dura entre uno y dos minutos).

Esta pasta se transfiere cuidadosamente a un electrodo en forma de "j" con contacto de carbón vítreo y se apisona con una varilla de vidrio o de algún otro material inerte para que adquiera una consistencia compacta dentro del espacio cilíndrico terminal de la "j", de diámetro interno aproximado de 3 mm y altura estimada de 3 a 5 mm.

Por último, la pasta se recubre con una delgada capa de polvo de cuarzo y, después de volver a apisonar, se humecta con la disolución de trabajo y se sumerge en la celda. El contacto eléctrico externo se logra llenando el otro extremo de la "j" con mercurio. Un esquema del aspecto del electrodo terminado y sumergido en la disolución, listo para su uso, se da en la figura F4.2.



## Experimentos 4.

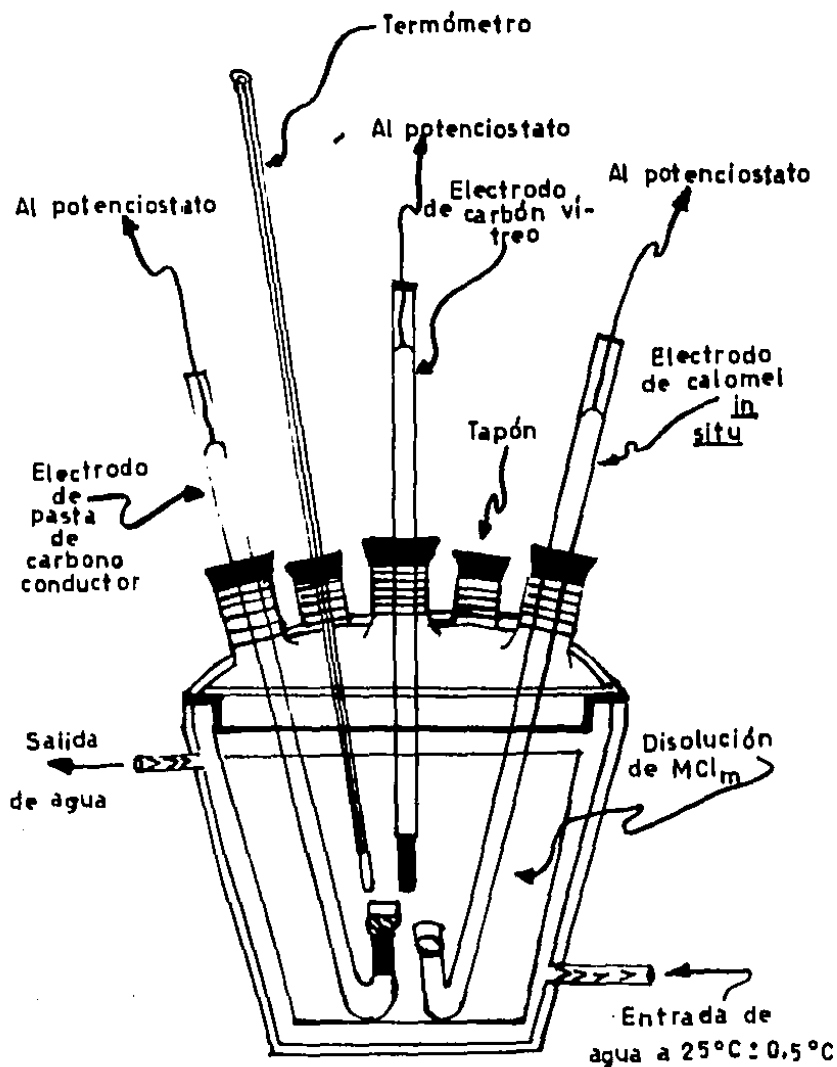


Figura F.4.1.- Celda con regulación de temperatura para la obtención de los voltamperogramas del Fc y sus derivados en el electrodo de pasta de carbono conductor.

## Experimentos 5

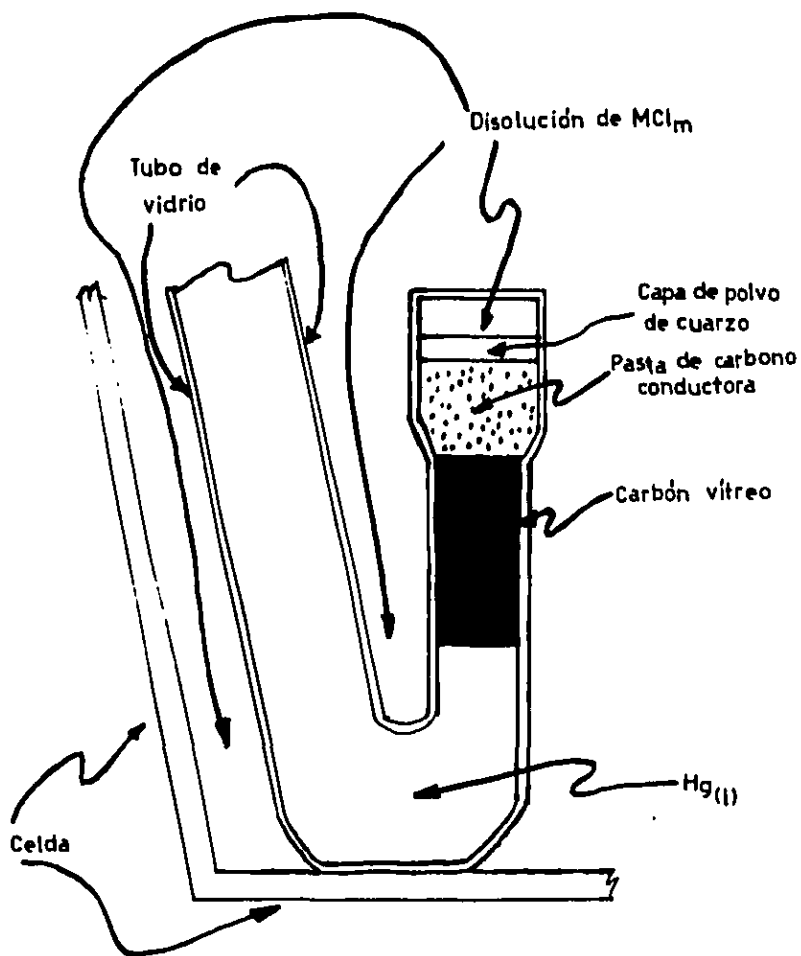


Figura F4.2.- Esquema de los componentes del electrodo de pasta de carbono conductor.

## Experimentos 6

### 4.2.- Experimentos previos.

Al comenzar este trabajo se tenían varias opciones a utilizar para el electrodo de referencia de la celda en la obtención de la función  $R_0(Cl)$ .

Es esencial que el electrodo de referencia sea un electrodo sensible a los iones  $Cl^-$ , por lo que se podía trabajar con

- \* un electrodo de plata cloruro de plata sumergido en el electrolito,
- \* un electrodo de calomel, también sumergido en el electrolito o
- \* una "j" de mercurio sumergida en el electrolito.

Por otra parte, los barridos de potencial deben ser lentos para permitir el estudio de los picos conjugados correspondientes a los sistemas redox del tipo



por voltamperometría cíclica en electrodo de pasta de carbono .

Para seleccionar el electrodo de referencia más adecuado para este trabajo y sus condiciones óptimas de barrido de potencial se realizaron varios experimentos previos que se describen a continuación.

#### 4.2.1.- Del electrodo de referencia.

En un estudio anterior (cf. Rojas (1981)) se utilizó el electrodo de plata/cloruro de plata *in situ* para mediciones potenciométricas de la actividad del ion cloruro en medios acuosos concentrados. Sin embargo, para este trabajo se decidió trabajar con electrodos de mercurio por su mayor facilidad de manejo y respuesta similar.

Pero todavía debía elegirse entre un electrodo de calomel preparado *in situ* o simplemente un electrodo de "j" de mercurio sumergido en la disolución, ya que se ha sugerido que tanto la plata como el mercurio se recubren rápidamente de una capa microscópica del cloruro correspondiente al estado de oxidación (I) cuando se sumergen en disoluciones acuosas que contienen iones cloruro.

La idea de utilizar simplemente una "j" de mercurio sumergida como electrodo de referencia, sin depositar calomel previamente sobre ella, es bastante atractiva, ya que no se pierde tiempo en la preparación de la pasta o de la capa de cloruro mercurioso. Sin embargo, los diagramas de Pourbaix presentados en las figuras F4.3 y F4.4 indican que esta posibilidad debe ser tomada con cautela, porque la dismutación del calomel se ve favorecida en disoluciones acuosas para elevadas concentraciones de ion cloruro y bajas concentraciones de Hg total.

Experimentos 7

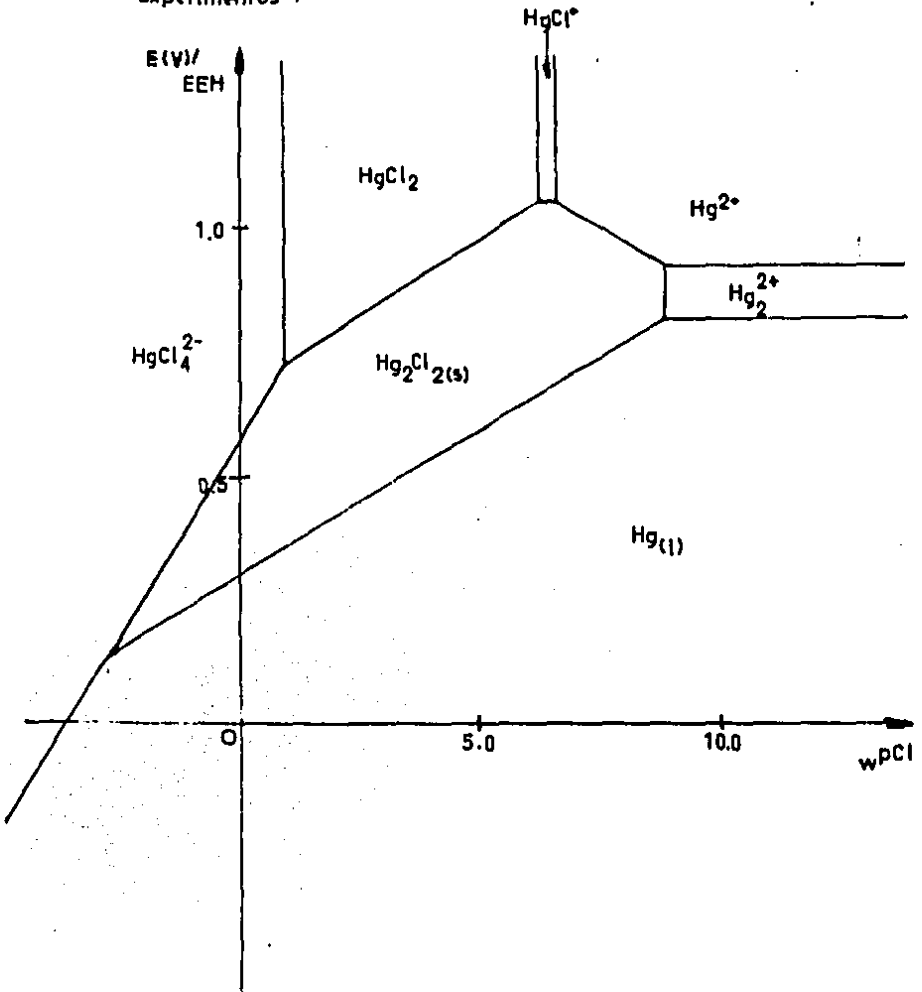


Figura F4.3.- Diagrama de Pourbaix del sistema  $Hg(II)/Hg(l)/Hg(0)$  en función de  $w_{pCl}$  a  $C_{Hg} \approx 1.0 \text{ mol/l}$ . (Datos tomados de Marcus, Y. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **9** 1307. (1980) y Clever, H. L., et al. *Ibid.* **14**, 531. (1985) ).

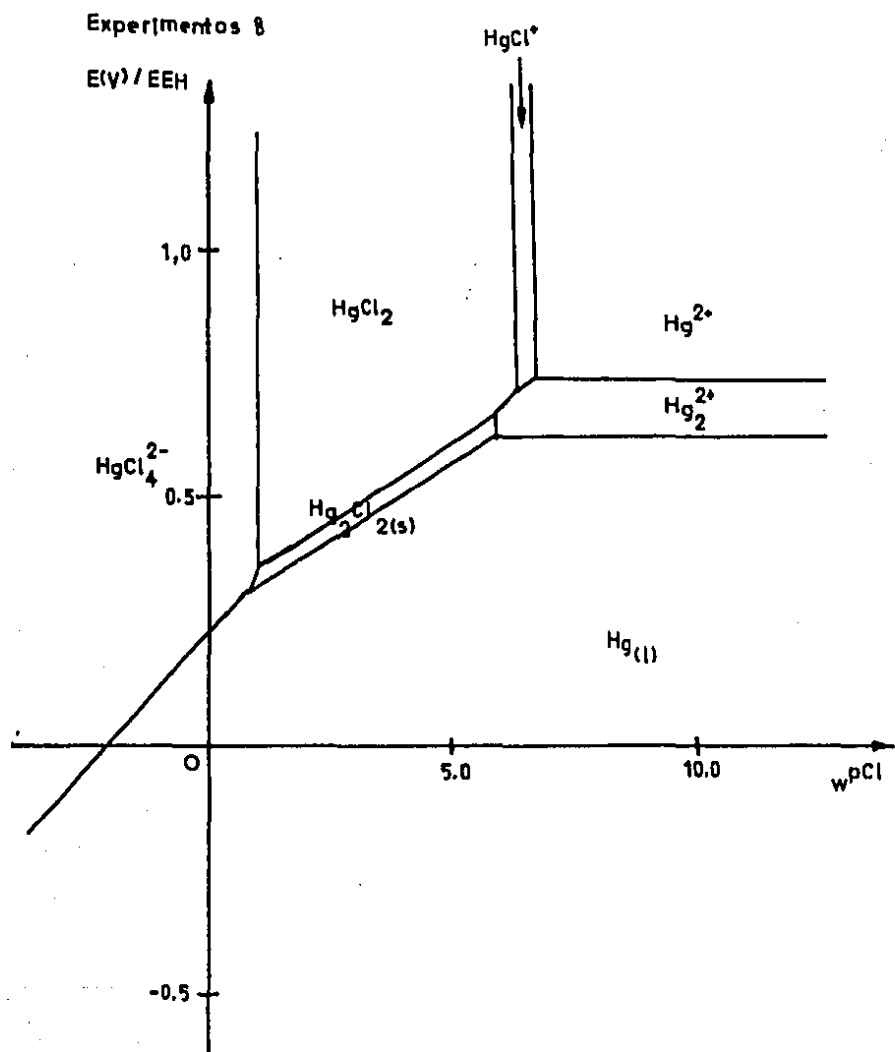
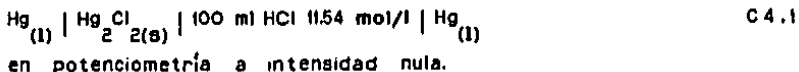


Figura F4.4.- Diagrama de Pourbaix del sistema  $Hg(l)/Hg(l)/Hg(0)$  en función de  $w^{pCl}$  a  $C_{Hg} \approx 10^{-6}$  mol/l. (Los mismos datos que en la figura F4.3).

## Experimentos 9

Es por ello que se decidió estudiar el comportamiento de la celda



El cloruro mercurioso del electrodo de la izquierda en C4.1 se preparó electrolizando anódicamente el  $\text{Hg}_{(l)}$  sumergido en la disolución de HCl 11.54 mol/l y utilizando carbón vítreo como cátodo (sumergido en la misma disolución) a intensidad constante de 1.0 mA durante cinco minutos. Con esto se depositan aproximadamente 1.5  $\mu\text{mol}$  de cloruro mercurioso sobre la gota de mercurio.

Los valores de fuerza electromotriz de la celda C4.1 en función del tiempo se muestran en la tabla 4.2.

Tabla T4.2.- Valores de fuerza electromotriz de la celda C4.1 en función del tiempo<sup>a</sup>.

fem (V)	-0.020	-0.016	-0.016	-0.016	-0.017	-0.017	-0.017
t (min)	0.0	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0
fem (V)	-0.018	-0.018	-0.018	-0.018	-0.019	-0.018	-0.019
t (min)	20.0	22.5	25.0	27.5	30.0	32.5	35.0
fem (V)	-0.019	-0.020	-0.020	-0.020	-0.020	-0.020	-0.020
t (min)	40.0	42.5	45.0	47.5	50.0	52.5	55.0
fem (V)	-0.020	-0.019	-0.019	-0.019	-0.019	-0.018	-0.018
t (min)	60.0	62.5	65.0	67.5	70.0	72.5	75.0
fem (V)	-0.018	-0.018	-0.018	-0.018	-0.019		
t (min)	80.0	82.5	85.0	87.5	90.0		

<sup>a</sup> los parámetros estadísticos de estas determinaciones son:

$$\overline{\text{fem}} = -0.0184 \text{ V}, \sigma = 0.0014 \text{ V}$$

Estos valores muestran que efectivamente la diferencia de potencial entre ambos electrodos es pequeña y sensiblemente constante. Sin embargo, también se observa que en un tiempo promedio de 45 minutos (pero que depende de la concentración y naturaleza del electrolito en la disolución acuosa) el aspecto del electrodo de la izquierda, blanco parduzco y opaco al inicio recién preparado el electrodo, retorna a un aspecto metálico con el paso de las horas. Esto da evidencia de que el cloruro mercurioso puede ser atacado redissuelto en los medios concentrados de ion cloruro que se estudiaron.

## Experimentos 10

Experimentos voltamperométricos posteriores también marcan que la diferencia entre los voltamperogramas obtenidos con calomel preparado *in situ* y los obtenidos con "j" de mercurio son iguales, salvo por una diferencia aproximada de  $-0.020$  V, en disoluciones de ion cloruro de diferente concentración y naturaleza del electrolito.

Es por ello que se decidió utilizar en este trabajo el electrodo de calomel preparado *in situ* como electrodo de referencia, si bien no deja de ser interesante y peculiar el hecho de que la diferencia de potencial de éste y la "j" sea pequeña y constante.

### 4.2.2.- De los barridos de potencial.

En principio, la selección de las condiciones de barrido de potencial para la voltamperometría comienza por el establecimiento de los intervalos de electroactividad en los medios de estudio.

El estudio de este intervalo en HCl  $1.00$  mol/l muestra que en ese medio el intervalo de electroactividad se extiende desde  $-1.000$  V hasta  $1.000$  V aproximadamente respecto del electrodo de calomel *in situ*.

Sin embargo, si se rebasan estos valores (hasta  $-2.000$  V en reducción y  $2.000$  V en oxidación) las señales obtenidas son complicadas y difíciles de reproducir e interpretar, tal vez por la formación de gases (hidrógeno en reducción y cloro en oxidación) que aumentan el volumen de la pasta, lo que inclusive puede fracturarla y romper el contacto eléctrico.

Como lo que interesa en este trabajo es el estudio de los picos conjugados del sistema redox E4.1 se prefirió estudiar solamente la zona de  $0.000$  V hacia el muro de oxidación por voltamperometría de barrido triangular. (Recuérdese que  $wE^{\circ}_{Fc} = 0.400$  V respecto del electrodo estándar de hidrógeno en agua; cf. Strehlow (1966)).

Por otra parte, de acuerdo, también a las recomendaciones de Chouaib y Dosal (1980), se decidió trabajar a velocidades de barrido de potencial de  $1$  mV/s, ya que a velocidades mayores se observan corrientes residuales mayores en tanto que a velocidades más pequeñas el tiempo invertido para obtener un voltamperograma sería de más de una hora y media (por el número de barridos triangulares que se deben hacer sobre cada electrodo para analizar su reproducibilidad).

### 4.2.3.- Del electrodo de pasta de carbono.

Para sentar las bases del estudio voltamperométrico del Fc y sus derivados en el electrodo de pasta de carbono conductor es necesario conocer la respuesta del electrodo al barrido de potencial triangular en ausencia de cualquier otro compuesto que no sean el grafito ni el aglutinante electrolítico.

Es por ello que en todos los medios se hicieron voltamperogramas entre  $0.000$  V y  $1.200$  V (empezando en  $0.000$  V o en  $-0.300$  V en algu-

## Experimentos 11

nas ocasiones) respecto del electrodo de calomel *in situ*.

Después de estudiar el comportamiento del electrodo de pasta de carbono conductor en ausencia del Fc o de sus derivados se procedió a establecer la posición de los picos conjugados de oxidación y reducción de equilibrios redox del tipo E4.1. La apariencia del sistema de picos conjugados se muestra en la figura F4.5 para una disolución de  $H_2SO_4$   $\approx$  2 mol/l. Además, la electrólisis de ese mismo sistema por más de seis horas a un potencial impuesto de 0.550 V respecto del electrodo estándar de hidrógeno (EEH) deja ver un color azul por encima de la pasta de carbono, a partir de una pasta con más de 5.0 mg de Fc, lo que es una clara indicación de su oxidación al ion  $Fc^+$ .

Sobre esa misma figura se marca la relación existente entre los valores de  $\Delta E$  y el voltamperograma.

En general, el comportamiento encontrado para la electroquímica en el electrodo de pasta de carbono conductor en los medios acuosos concentrados en el ion cloruro es interesante y complicado pero su estudio formal sale de los objetivos del presente trabajo. Pese a todo, en el apéndice D se hace una descripción de los aspectos más relevantes relacionados con la electroquímica del ferroceno y sus derivados en estos sistemas, la que deberá esperar para ser estudiada a profundidad.



## Experimentos 12

Tercer barrido de potencial: de 300 a 550 mV.

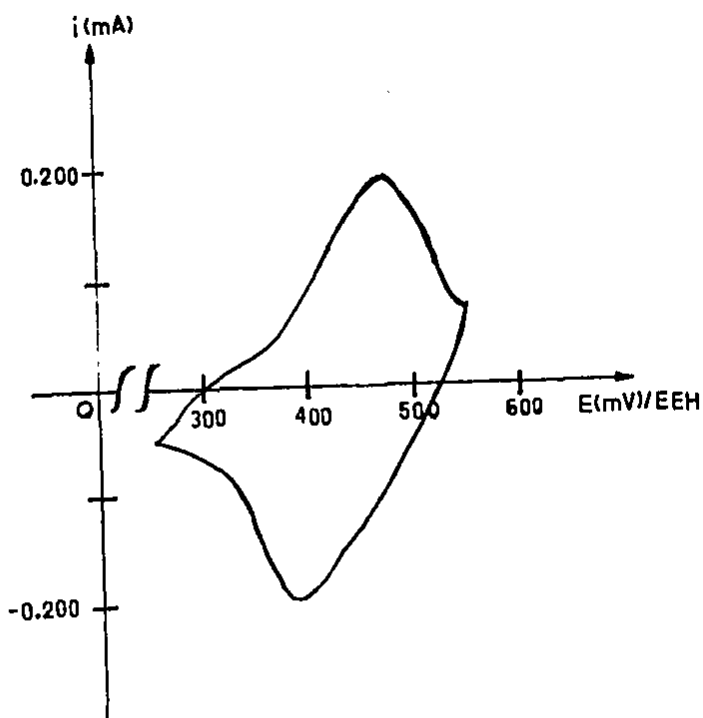


Figura F4.5.-Curva  $i$ - $E$  en  $H_2SO_4 \approx 2$  mol/l por voltamperometría de barrido triangular sobre electrodo de pasta de carbono conductor. Montaje de tres electrodos (indicador: pasta de carbono +  $Fc$ , referencia: calomel in situ, auxiliar: carbón vítreo, velocidad de barrido: 1.0 mV/s).

## Experimentos 13

### 4.3.- Funciones experimentales $R_0(Cl)$ y sus análogas obtenidas por el método voltamperométrico.

El sistema de picos conjugado de pares redox del tipo E4.1 permite entonces obtener la función  $R_0(Cl)$  y analizarla como se ha propuesto en el capítulo anterior.

Sin embargo, experimentalmente se observó que no todos los derivados del ferroceno se comportan como se esperaba, por lo que a continuación se mostrarán los resultados experimentales obtenidos.

#### 4.3.1.- De los valores ${}_3\Delta E$ y ${}_3\Delta E_X$ del electrodo de calomel *in situ*.

Para sistematizar el estudio de los voltamperogramas del ferroceno y sus derivados, en la tabla T4.3 se muestran los valores de  ${}_3\Delta E$  y  ${}_3\Delta E_X$  obtenidos experimentalmente.

El sistema de picos conjugado del tipo E4.1 no se encontró para los derivados  $Fc(Ac)_2$  y  $Fc(COOCH_3)_2$  por lo que no se pudo obtener sus respectivas funciones análogas de  $R_0(Cl)$ . Entonces el estudio propuesto en el capítulo anterior para cumplir los objetivos de este trabajo quedó restringido.

Por otra parte, el valor promedio de la diferencia existente entre los picos de oxidación y de reducción es de aproximadamente 0.050 V, lo que permite establecer que los procesos redox pueden ser considerados como rápidos (aunque la dispersión de los valores experimentales es del orden de 0.025 V).

#### 4.3.2.- Funciones $R_0(Cl)$ y $\chi R_0(Cl)$ obtenidas con los sistemas redox ferricinio/ferroceno y 1,1'-dihidroximetilferricinio/1,1'-dihidroximetilferroceno.

La ecuación R3.28 es la que se utiliza para obtener los valores de  $R_0(Cl)$  y  $\chi R_0(Cl)$  para los sistemas de  $Fc^+/Fc$  y  $Fc(CH_2OH)_2^+/Fc(CH_2OH)_2$  estudiados.

Los valores que se utilizaron para ello son  $wE^0_{HgCl} = 0.268$  V (tomado de Staples y Nuttall (1977)),  $wE^0_{Fc} = 0.54$  V (que es el resultado experimental obtenido en el electrodo de pasta de carbono conductor, cf. Bauer y Gaillochot (1974)), ambos referidos al electrodo estándar de hidrógeno en agua.

Los valores de  ${}_3\Delta E$  y  ${}_3\Delta E_X$  fueron tomados de la tabla T4.3.

De esta forma, los valores experimentales de  $R_0(Cl)$  y  $\chi R_0(Cl)$  se presentan en la tabla T4.4.

Experimentos 14

Tabla T4.3.- Valores de  ${}_5\Delta E$  y  ${}_5\Delta E_x$  del electrodo de calomel *in situ* para el sistema de picos conjugado correspondiente a los voltamperogramas de Fc y Fc(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, respectivamente. Estos valores han sido determinados como  $-K(E_{pOx} + E_{pRed})$  en cada caso para disoluciones de HCl, NaCl, NH<sub>4</sub>Cl y CaCl<sub>2</sub> en diferentes concentraciones.

HCl <sub>m</sub>	C (mol/l)	$a_w$	${}_5\Delta E$ (V)	${}_5\Delta E_x$ (V)
HCl	0.98	0.964	-0.23	-0.26
	1.98	0.915	-0.30	-0.27
	3.18	0.842	-0.30	-0.31
	4.02	0.780	-0.30	-0.27
	6.08	0.610	-0.30	-
	7.85	0.453	-0.27	-0.25
	9.78	0.305	-0.25	-
	11.54	0.195	-0.22	-
NaCl	1.03	0.965	-0.26	-0.24
	2.03	0.927	-0.30	-0.28
	3.06	0.883	-0.33	-0.29
	4.15	0.827	-0.35	-0.30
NH <sub>4</sub> Cl	1.04	0.965	-0.26	-0.21
	2.12	0.927	-0.31	-0.25
	3.13	0.887	-0.32	-0.27
	3.95	0.851	-0.33	-0.28
CaCl <sub>2</sub>	0.52	0.974	-0.24	-0.21
	0.98	0.945	-0.26	-0.26
	1.53	0.900	-0.27	-0.26
	2.00	0.851	-0.31	-0.25

Experimentos 15

Tabla T4.4.- Valores de  $R_0(\text{Cl})$  y  $xR_0(\text{Cl})$  para las disoluciones acuosas concentradas de  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $\text{CaCl}_2$ , utilizando los sistemas redox  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  y  $\text{Fc}(\text{CH}_2\text{OH})_2^+/\text{Fc}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ .

$\text{KCl}_m$	$\text{C}(\text{mol/l})$	$\mu_w$	$R_0(\text{Cl})$	$xR_0(\text{Cl})$
$\text{HCl}$	0.98	0.964	0.27	0.24
	1.98	0.915	-0.53	-0.02
	3.18	0.842	-0.56	-0.61
	4.02	0.780	-0.51	-0.03
	6.08	0.610	-0.54	-
	7.85	0.453	-0.03	0.34
	9.78	0.305	0.37	-
	11.54	0.195	0.88	-
$\text{NaCl}$	1.03	0.965	0.27	0.58
	2.03	0.927	-0.48	-0.19
	3.06	0.883	-0.92	-0.27
	4.15	0.827	-1.37	-0.53
$\text{NH}_4\text{Cl}$	1.04	0.965	0.15	0.61*
	2.12	0.927	-0.70	0.05*
	3.13	0.887	-0.86	-0.33*
	3.95	0.851	-0.95	-0.50*
$\text{CaCl}_2$	0.52	0.974	0.58	0.97
	0.98	0.945	0.20	0.15
	1.53	0.900	0.02	0.12
	2.00	0.851	-0.70	0.32

\* estos valores han sido defasados  $-0.36$  unidades de los realmente obtenidos para corregir un aparente error sistemático observado en las gráficas, según la discusión realizada más adelante

## Experimentos 16

Cabe aclarar que, siendo la incertidumbre en los valores de  $s_{\Delta E}$  y  $s_{\Delta E_x}$  de  $\pm 0.005$  V, la incertidumbre esperada en las funciones de  $R_0(\text{Cl})$  y  $\chi R_0(\text{Cl})$ , calculadas según la ecuación R3.28 es del orden de

$$d(R_0(\text{Cl})) = d(\chi R_0(\text{Cl})) = F d(s_{\Delta E_x}) / 2.303RT \approx 0.085 \quad \text{R4.1,}$$

o sea, del orden de 0.1 unidades.

### 4.3.3.- Gráficas de $R_0(\text{Cl})$ y de $\chi R_0(\text{Cl})$ .

De acuerdo a la contrastación propuesta para los resultados experimentales en el capítulo anterior, se presentan gráficas de  $R_0(\text{Cl})$  vs  $-\log a_{\text{HCl}}$ ,  $f/(1+f)$  y  $a_w$  en las figuras F4.6, F4.7 y F4.8, respectivamente.

Aunque las interpretaciones que pueden obtenerse de esas gráficas se darán ampliamente en el próximo capítulo, se anticiparán ahora algunas generalidades que resultan notables.

La figura F4.6 contiene información acerca de las relaciones de orden R3.33 deducidas de la ecuación R3.31. Sin embargo, la dispersión existente en los resultados obtenidos hace difícil obtener conclusiones.

La figura F4.7 da cuenta de las interacciones soluto-soluto en un marco establecido por los modelos electrostáticos pero es también difícil obtener conclusiones de ella porque las curvas experimentales se apartan mucho del comportamiento ideal y porque las tendencias observadas son muy diferentes para distintos electrolitos.

La figura F4.8 puede interpretarse de acuerdo a las ecuaciones deducidas para sistemas que cumplen con la ley de Zdanovskii y con la ayuda de la teoría de hidratación de Robinson y Stokes. Las curvas obtenidas muestran una mayor uniformidad de comportamiento, aunque también incluyen bastante dispersión.

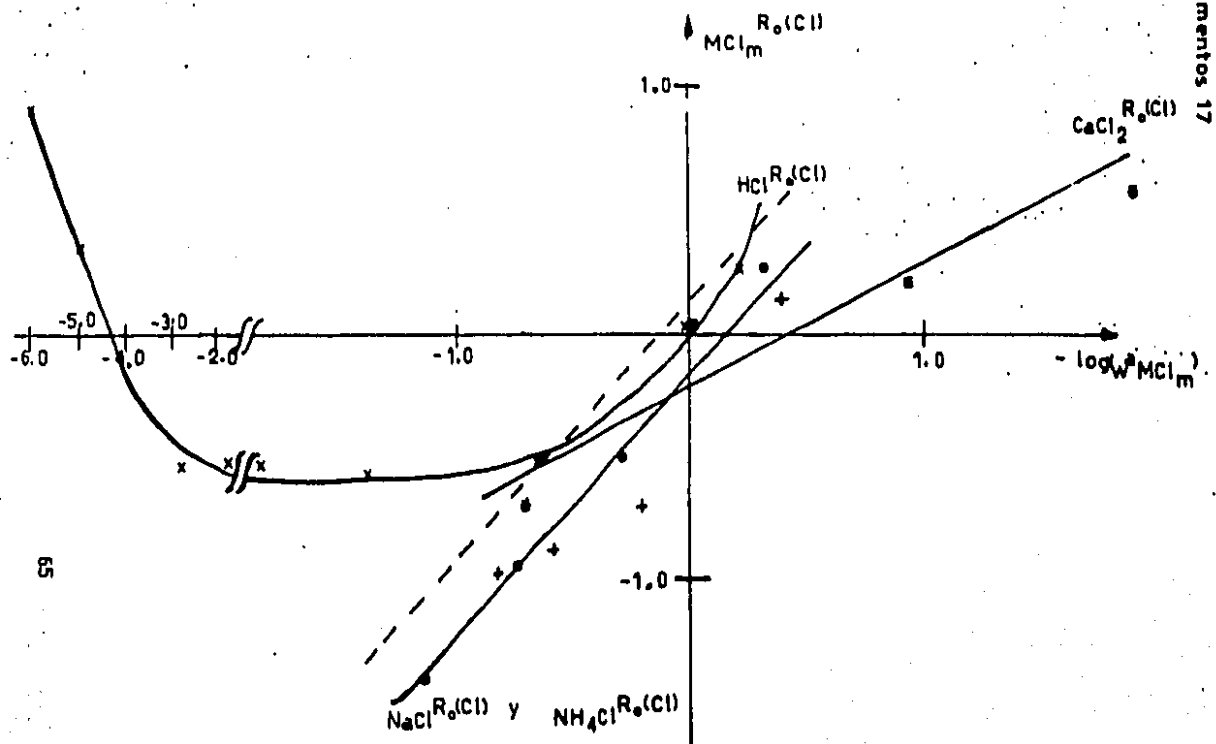
#### Del comportamiento de $R_0(\text{Cl})$ y de $\chi R_0(\text{Cl})$ para los sistemas binarios de $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ .

Para terminar la presentación de los resultados obtenidos debe hacerse una aclaración.

En las figuras de la F4.6 a la F4.8 sólo se muestran los puntos correspondientes a las disoluciones más diluidas para el HCl, aunque en las tablas T4.3 y T4.4 se presentan datos para un intervalo de concentración más elevado.

Esto se debe a que la función  $R_0(\text{Cl})$  obtenida pasa por un mínimo. Como sólo las disoluciones de HCl se estudiaron para concentraciones muy altas no se puede saber si el comportamiento es el mismo para los demás electrolitos estudiados. Sin embargo, este comportamiento parece extraño.

Figura F4.6.- Comparación primaria de la función  $R(CI)$  con  $-\log(w^a MCI_m)$  para estudiar sus relaciones de orden.



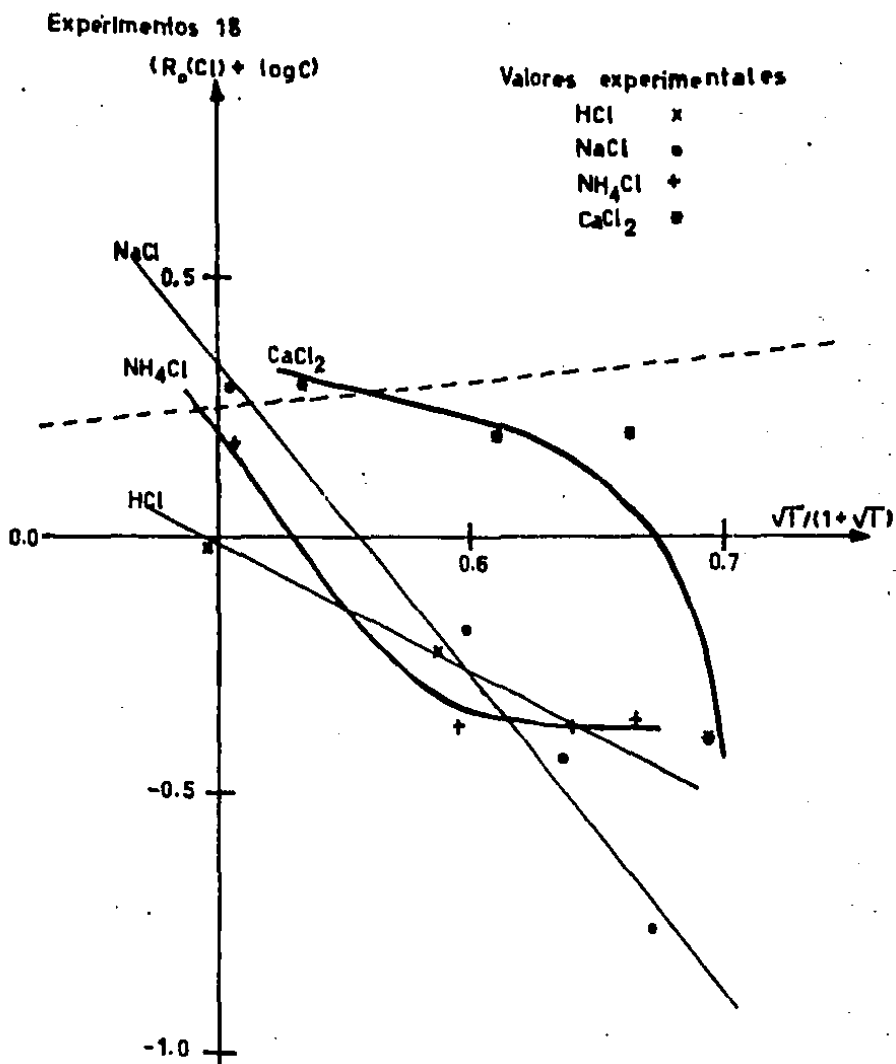


Figura F4.7.- Comparación de las funciones de Strehlow según la ecuación de Scatchard-Pitzer. La línea punteada representa la función  $0.509\sqrt{T}/(1+\sqrt{T})$ . Las otras líneas sólo se trazan para enfatizar las tendencias observadas.

Figura F4.8a.- Funciones  $R_o(\text{Cl})$  vs  $a_w$

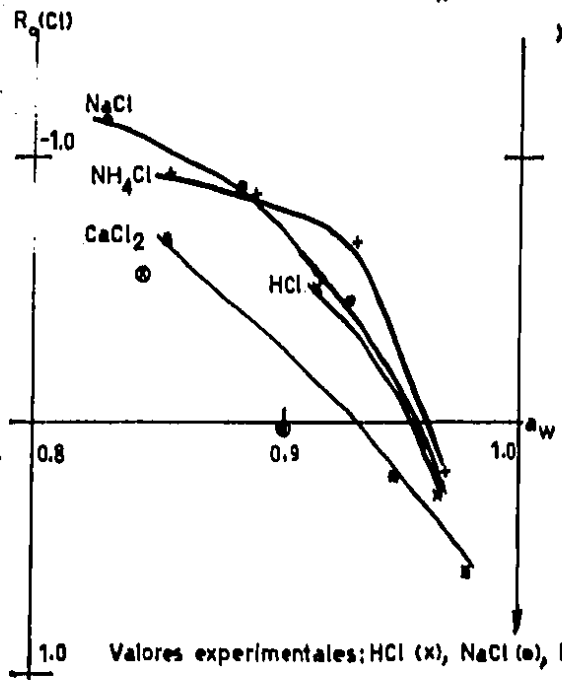


Figura F4.8b.- Funciones  $\chi R_o(\text{Cl})$  vs  $a_w$

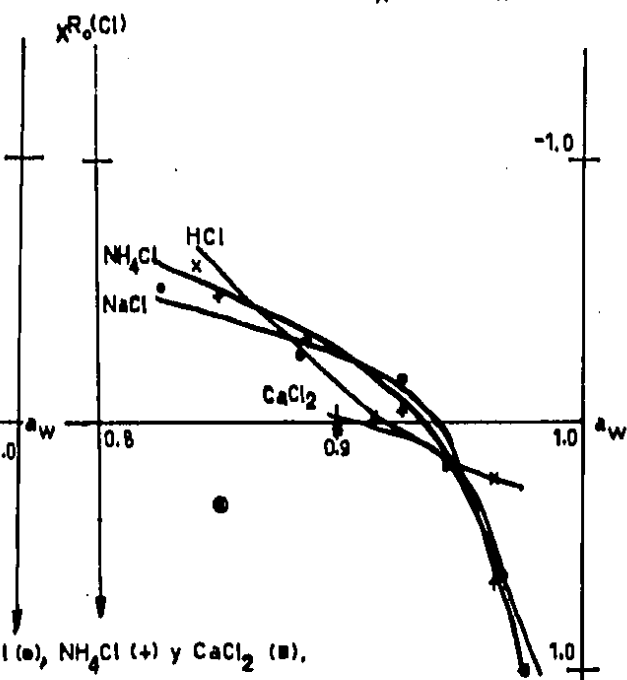


Figura F4.8.- Comparación de  $R_o(\text{Cl})$  y  $\chi R_o(\text{Cl})$  por  $a_w$ . (Los puntos que se desvían mucho de las tendencias observadas se encierran en un círculo. Las líneas sólo se trazan para enfatizar estas tendencias).



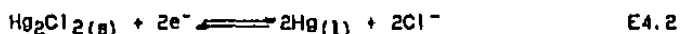
Experimentos 20

Si la hipótesis de Strehlow resulta válida para estos medios se ha demostrado que debe cumplirse la ecuación R3.22, lo que implica que mientras  $R_0(\text{Cl})$  tome valores más negativos el ion cloruro está menos solvatado en la disolución acuosa de  $\text{HCl}_m$  de concentración molar C que en el agua pura.

Si la función  $R_0(\text{Cl})$  pasa por un mínimo esto implicaría una resolvatación. ¿Cómo puede explicarse una resolvatación?

En realidad debe pensarse que  $R_0(\text{Cl})$  vuelve a aumentar a partir de una cierta concentración (a la cual se hace mínima en HCl) por una desviación debida a algún efecto en particular.

Aunque podría pensarse que un posible cambio de equilibrio electroquímico de



a



o una posible protonación de los iones  $\text{Fc}^+$  y sus derivados podrían contribuir a este efecto, una confrontación de ambas hipótesis muestra que ambas posibilidades deberían hacer que los valores de  $\Delta E$  y  $\Delta E_x$  tomaran valores más negativos que lo esperado y entonces harían que las funciones  $R_0(\text{Cl})$  y  $\chi R_0(\text{Cl})$  también se hicieran más negativas.

Por lo tanto, lo más probable es que las funciones de  $R_0(\text{Cl})$  y  $\chi R_0(\text{Cl})$  pasen por un valor mínimo cuando comience la formación de pares y conglomerados iónicos entre los cationes del tipo  $\text{X}_2\text{Fc}^+$  y los iones  $\text{Cl}^-$  del HCl acuoso. De ser esto cierto, el efecto también debe ser observable en las demás disoluciones de electrolitos del tipo  $\text{HCl}_m$ , aunque a concentraciones más elevadas que las estudiadas en el presente trabajo.

De cualquier forma, este aumento en  $R_0(\text{Cl})$  observado para las disoluciones acuosas de HCl difícilmente puede ser explicado en términos de cambios de solvatación o manteniendo la hipótesis de Strehlow, por lo que a partir de este momento se considera que la función  $R_0(\text{Cl})$  (y sus análogas) sólo pueden ser bien determinadas por voltamperometría cíclica del Fc (y sus derivados) sobre electrodo de pasta de carbono cuando su tendencia es hacia la disminución para un aumento en la concentración del electrolito.

+++++

Con esto se da por concluida la presentación de los resultados experimentales, dando paso a su discusión, tomando en cuenta los objetivos fijados para este trabajo y la contrastación entre el conjunto de hipótesis establecido y los resultados experimentales.

DISCUSION DE RESULTADOS.....69

CONTENIDO.

5.1. - Interpretación preliminar de las gráficas de  $R_0(\text{Cl})$  y  $\chi R_0(\text{Cl})$ .....70

5.1.1. - De la gráfica  $R_0(\text{Cl})$  vs  $-\log(w_{\text{HClm}})$ .....70

5.1.2. - De la gráfica  $R_0(\text{Cl})$  vs  $\sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$ .....70

5.1.3. - De las gráficas  $R_0(\text{Cl})$  y  $\chi R_0(\text{Cl})$  vs  $a_w$ .....71

5.2. - Interpretación de  $R_0(\text{Cl})$  suponiendo válidas la hipótesis de Strehlow y la ley de Zdanovskii para los medios acuosos concentrados en HClm.....72

5.2.1. - Significado de  $R_0(\text{Cl})$ .....72

5.2.2. - Gráficas experimentales.....72

5.2.3. - Análisis de  $R_0(\text{Cl})$  y sus valores conjugados de  $R_0(\text{H})$ .....77

5.2.4. - Recapitulación.....78

5.3. - Interpretación de  $R_0(\text{Cl})$  suponiendo falsa la hipótesis de Strehlow y válidas la ley de Zdanovskii y la teoría de hidratación de Robinson y Stokes para los medios acuosos concentrados en HClm.....79

5.3.1. - Significado de  $R_0(\text{Cl})$ .....79

5.3.2. - Gráficas experimentales.....79

5.3.3. - Valores de  $w_{\text{PCl}}$  según la teoría de hidratación con referencia al ion  $\text{Fc}^+$  y valores conjugados de  $w_{\text{PH}}$ .....84

5.3.4. - Recapitulación.....85

5.4. - Comparación de valores de  $w_{\text{PCl}}$  y  $w_{\text{PH}}$  obtenidos de diferentes formas.....87

5.4.1. - Valores de  $w_{\text{PCl}}$  según la teoría de hidratación con referencia al ion  $\text{Cl}^-$  y valores conjugados de  $w_{\text{PH}}$ .....87

5.4.2. - Comparación de los valores de  $w_{\text{PCl}}$  y  $w_{\text{PH}}$  estimados en este trabajo con los estimados por Bates *et al* (1970)..88

5.4.3. - Comparación de los valores de  $-\log(w_{\text{HFCCl}})$  estimados en este trabajo con los valores de  $-\log(w_{\text{HCl}})$  encontrados en la literatura química.....88

5.5. - Algunas reflexiones adicionales.....94

5.5.1. - ¿Cuáles son los equilibrios electroquímicos sobre los electrodos?.....94

5.5.2. - ¿Se verifica la hipótesis de Strehlow en las disoluciones acuosas concentradas de electrolitos del tipo HClm?.....95

## Discusión 2

### 5.1.- Interpretación preliminar de las gráficas de $R_0(\text{Cl})$ y $\log R_0(\text{Cl})$ .

La discusión de los resultados obtenidos debe comenzar por un examen de la contrastación de éstos con las hipótesis formuladas al inicio de este trabajo.

Así, en esta primera sección del capítulo se realizará dicho examen, que establecerá el rumbo de una discusión más minuciosa.

#### 5.1.1.- De la gráfica $R_0(\text{Cl})$ vs $-\log(w_{\text{HClm}})$ .

La figura F4.6 muestra que el orden esperado según las relaciones establecidas en R3, sólo se cumple aproximadamente si  $-\log(w_{\text{HClm}}) < -0.3$ . En otro caso se observa que

$$\text{HClR}_0(\text{Cl}) > \text{HClR}_0(\text{Cl}) > \text{HCl}_2\text{R}_0(\text{Cl}) \quad \text{R 5.1.}$$

probablemente porque en este caso las disoluciones de  $\text{HCl}_2$  son mucho menos concentradas que las correspondientes de  $\text{HCl}$  y  $\text{HCl}$ , lo que dificulta la comparación de los efectos de solvatación por la carga del catión.

Sin embargo, en principio puede considerarse que los resultados obtenidos no permiten rechazar la posibilidad de identificar  $R_0(\text{Cl})$  con  $w_{\text{Cl}}$  de acuerdo a esta comparación.

Cabe señalar también que hay evidencias de cierto paralelismo entre funciones  $R_0(\text{Cl})$  de electrolitos del tipo  $\text{HCl}$ . Desgraciadamente, la dispersión de los resultados (mayor de  $\pm 0.1$  unidades para algunos puntos) no deja observar si este paralelismo también existe para los electrolitos del tipo  $\text{HCl}_2$ .

#### 5.1.2.- De la gráfica $R_0(\text{Cl})$ vs $f/(1 + f)$ .

En un esfuerzo por analizar si la ecuación de Scatchard-Pitzer (que se muestra en la ecuación R3.34) puede dar información sobre la posibilidad de identificar  $R_0(\text{Cl})$  con  $w_{\text{Cl}}$ , en la figura F4.7 se han graficado los valores de la suma ( $R_0(\text{Cl}) + \log C$ ) como una función de  $f/(1 + f)$ .

Como se ha demostrado en el capítulo 3 de este trabajo, si las interacciones electrostáticas del ion  $\text{Cl}^-$  con sus contraiones fueran despreciables en las disoluciones estudiadas, se cumpliría la igualdad entre  $(w_{\text{Cl}} + \log C)$  y  $-\log(w_{\text{Cl}})$ , por lo que si  $R_0(\text{Cl})$  pudiera identificarse con  $w_{\text{Cl}}$  las funciones obtenidas para los diferentes electrolitos deberían comportarse de acuerdo a una sola ley, representada por la línea punteada de la misma figura F4.7.

Aunque en los medios concentrados no debe esperarse un comportamiento ideal, sí es factible esperar obtener la información requerida en este trabajo interpretando las desviaciones observadas para

### Discusión 3

cada electrolito respecto del comportamiento ideal de acuerdo a las tendencias esperadas por la naturaleza del catión.

Sin embargo, las tendencias obtenidas son muy diferentes para las disoluciones estudiadas según el catión del electrolito, y también son muy diferentes a la función  $0.509\Gamma/(1 + \Gamma)$ .

Por lo tanto, la figura F4.7 no brinda la información esperada sobre la igualdad de  $R_0(\text{Cl})$  con  $w\text{pCl}$ . Esta información sólo sería interesante en el caso inverso, cuando se demuestre que la función  $R_0(\text{Cl})$  obtenida por voltamperometría cíclica del ferroceno sí es una medida del  $w\text{pCl}$ , ya que entonces las diferencias de  $(R_0(\text{Cl})$  con  $0.509\Gamma/(1 + \Gamma)$ ) sí serían una medida de las interacciones electrostáticas, representadas por el segundo término de la ecuación R3.

#### 5.1.3.- De las gráficas $R_0(\text{Cl})$ y $\chi R_0(\text{Cl})$ vs $a_w$ .

La figura F4.8 deja ver claramente dos cosas que son:

- las tendencias obtenidas para las funciones  $R_0(\text{Cl})$  y  $\chi R_0(\text{Cl})$  son prácticamente independientes del electrolito estudiado y
- estas funciones parecen ser bastante paralelas entre sí.

En principio, éstos son los requerimientos que se habían pedido a las funciones  $R_0(\text{Cl})$  y  $\chi R_0(\text{Cl})$  para poder interpretarlas de acuerdo a la ley de Zdanovskii y a la teoría de hidratación de Robinson y Stokes.

Por otra parte, de lo discutido en esta sección 5.1 con respecto a las figuras F4.6, F4.7 y F4.8 se deduce que el estudio de las funciones  $R_0(\text{Cl})$  y  $\chi R_0(\text{Cl})$  sólo puede intentarse a mayor profundidad mediante su representación con  $a_w$  que con  $-\log(w\text{pCl}m)$  o con  $\Gamma/(1 + \Gamma)$ .

Es por ello que en las secciones posteriores se hace una discusión detallada de estas funciones enmarcada dentro de las ideas de la ley de Zdanovskii y de la teoría de hidratación de Robinson y Stokes y no dentro del marco de los modelos electrostáticos como sería más común.

#### Discusión 4

### 5.2.- Interpretación de $R_0(\text{Cl})$ aceptando la hipótesis de Strehlow y la ley de Zdanovskii para los medios acuosos concentrados en $\text{HCl}_m$ .

Para poder comparar el estudio realizado en el capítulo 3 con los resultados experimentales primero se hará un breve recordatorio de sus aspectos más relevantes.

#### 5.2.1.- Significado de $R_0(\text{Cl})$ .

En el caso de que la hipótesis de Strehlow sea válida para las disoluciones acuosas concentradas de electrolitos del tipo  $\text{HCl}_m$ , se ha deducido que su función  $R_0(\text{Cl})$  se puede identificar con el  $w_{\text{Cl}}$  de esos sistemas.

Si además se cumple la ley de Zdanovskii y las hipótesis de Vdovenko y Ryazanov para los mismos, deben verificarse experimentalmente las ecuaciones R3.39 a R3.45, por lo que se procede a comparar las predicciones deducidas de estas ecuaciones con los resultados experimentales.

#### 5.2.2.- Gráficas experimentales.

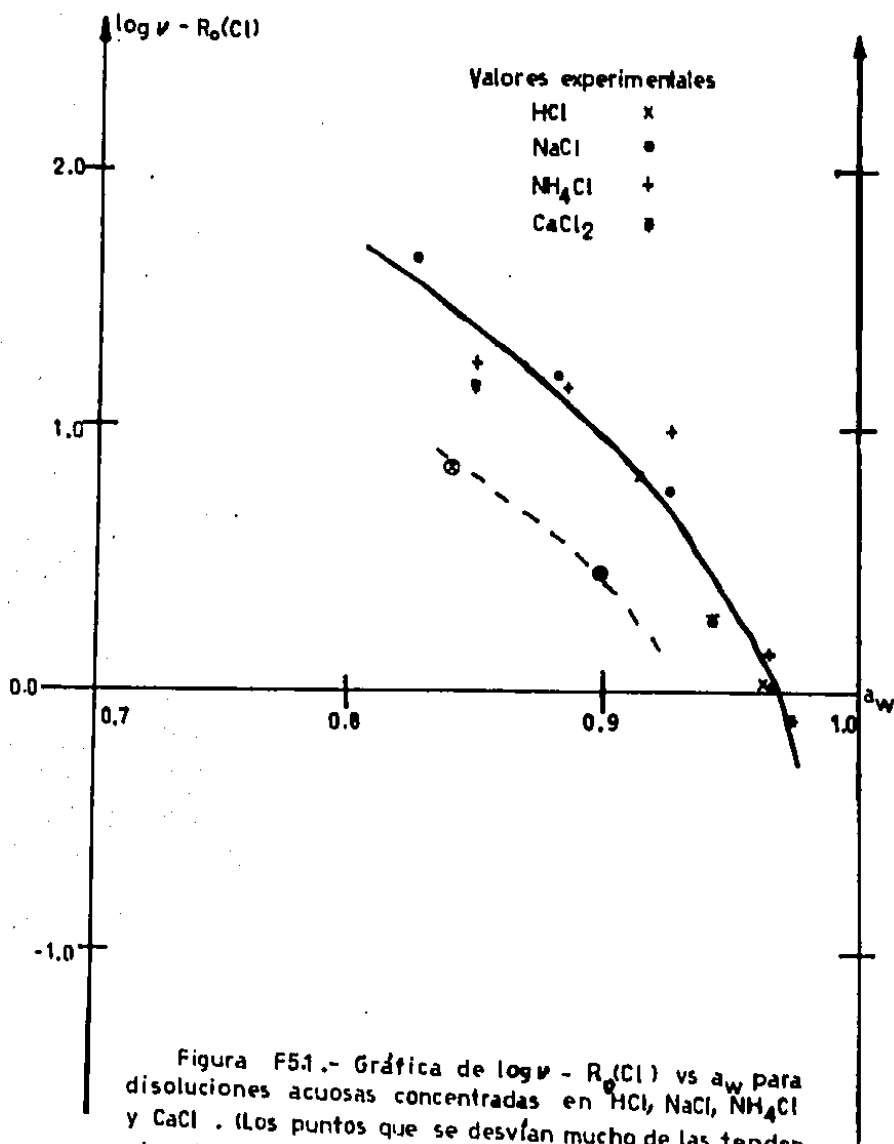
Tabla T5.1.- Valores experimentales de  $[\log v - R_0(\text{Cl})]$  y  $[\log v - \chi R_0(\text{Cl})]$  para los medios estudiados.

Electrolito	C (mol/l)	$w_w$	$[\log v - R_0(\text{Cl})]$	$[\log v - \chi R_0(\text{Cl})]$
HCl	0.98	0.964	0.03	0.06 <sup>m</sup>
	1.98	0.915	0.83	0.32
	3.18	0.842	0.85 <sup>m</sup>	0.92
NaCl	1.03	0.965	0.03	-0.27
	2.03	0.927	0.78	0.49 <sup>m</sup>
	3.06	0.883	1.22	0.57
	4.15	0.827	1.67	0.83
NH <sub>4</sub> Cl	1.04	0.965	0.15	-0.30 <sup>m</sup>
	2.12	0.927	1.00	0.25 <sup>m</sup>
	3.13	0.887	1.16	0.63 <sup>m</sup>
	3.95	0.851	1.25	0.80 <sup>m</sup>
CaCl <sub>2</sub>	0.52	0.974	-0.10	-0.49
	0.98	0.945	0.27	0.32 <sup>m</sup>
	1.53	0.900	0.46 <sup>m</sup>	0.36
	2.00	0.851	1.17	0.15 <sup>e</sup>

<sup>m</sup> valores con aparente error sistemático

<sup>e</sup> valores fuera de la tendencia observada

Discusión 5



Discusión 6

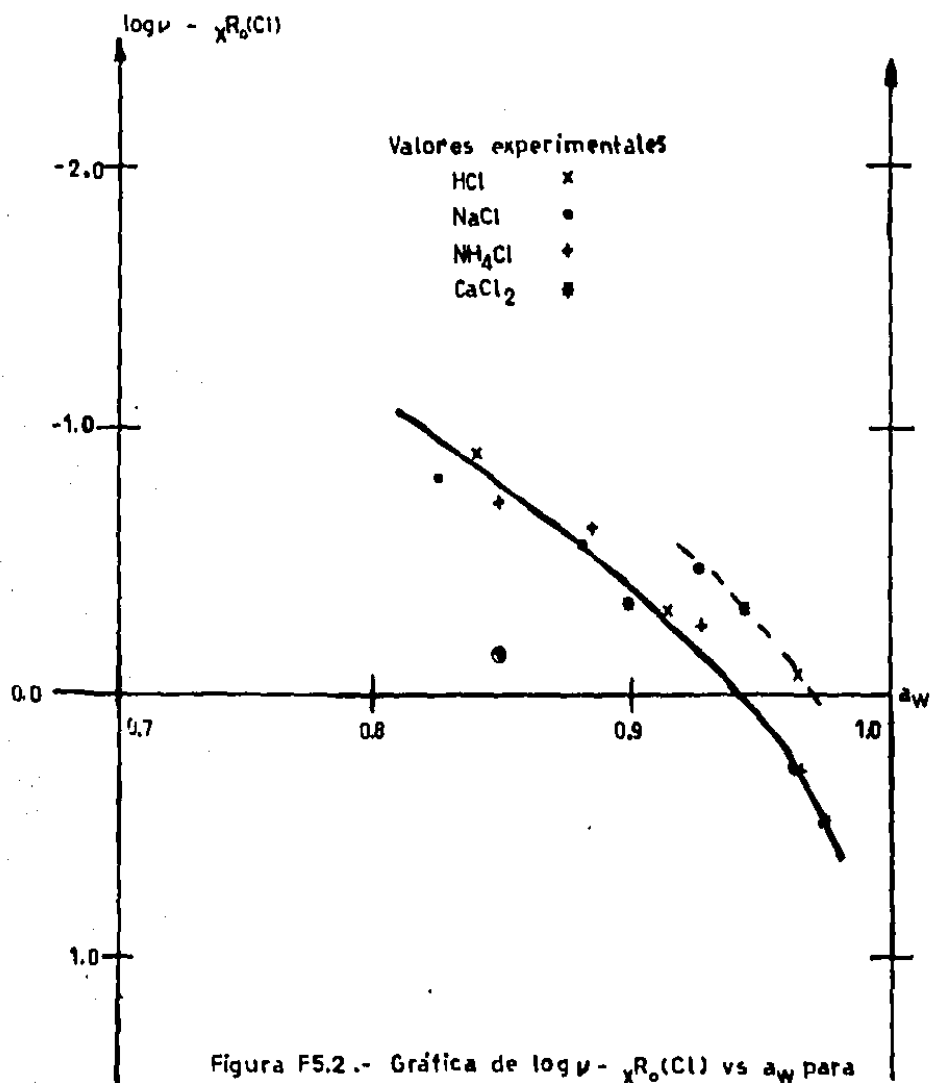


Figura F5.2.- Gráfica de  $\log \nu - \chi R_0(\text{Cl})$  vs  $a_w$  para disoluciones acuosas concentradas en HCl, NaCl, NH<sub>4</sub>Cl y CaCl<sub>2</sub>. (Los puntos que se desvían mucho de las tendencias observadas se encierran en un círculo).

## Discusión 7

La tabla T5.1 reúne los valores de  $[\log v - R_0(CI)]$  y  $[\log v - \chi R_0(CI)]$  para los medios estudiados, información que se muestra gráficamente en las figuras F5.1 y F5.2.

Las figuras F5.1 y F5.2 muestran claramente (aunque con una dispersión mayor a  $\pm 0.1$  unidades para algunos puntos) que  $[\log v - R_0(CI)]$  y  $[\log v - \chi R_0(CI)]$  sí parecen ser únicamente dependientes de  $a_w$ .

Un análisis de regresión polinomial de los resultados mostrados en las figuras F5.1 y F5.2 se muestra en la tabla T5.2. Para el mejor ajuste observado, el cual se obtiene para un polinomio de grado 2.

Tabla T5.2.- Ajuste de regresión de los valores de  $[\log v - R_0(CI)]$  y  $[\log v - \chi R_0(CI)]$  vs  $a_w$  a un polinomio del tipo  $c_0 + c_1 a_w + c_2 a_w^2$

Función ajustada	$c_0$	$c_1$	$c_2$	n	$r^2$	$\epsilon$
$[\log v - R_0(CI)]$	-26.28	71.98	-46.30	11	0.976	0.10
$[\log v - \chi R_0(CI)]$	-22.90	60.89	-38.85	7	0.987	0.07

n número de puntos utilizados para el ajuste

$r^2$  coeficiente de determinación

$\epsilon$  error estándar de estimación

(NOTA.- Los valores tomados para el ajuste son los valores no marcados con asterisco o letras en la tabla T5.1. Nótese que en ambos casos el error cometido es del orden de  $\pm 0.1$  unidades.)

En la figura F5.3 se presentan las gráficas ajustadas para las funciones  $[\log v - R_0(CI)]$  y  $[\log v - \chi R_0(CI)]$  vs  $a_w$ . Como se puede constatar, las gráficas de las funciones ajustadas muestran bastante paralelismo.

Todo esto constituye una primera evidencia experimental de que  $R_0(CI)$  puede identificarse con los valores de  ${}_w pCI$ , ya que hasta ahora los resultados experimentales concuerdan aceptablemente con las ecuaciones R3.43, R3.44 y R3.45, deducidas suponiendo la validez de la hipótesis de Strehlow y la ecuación de Vdovenko y Ryazanov.



Discusión 8

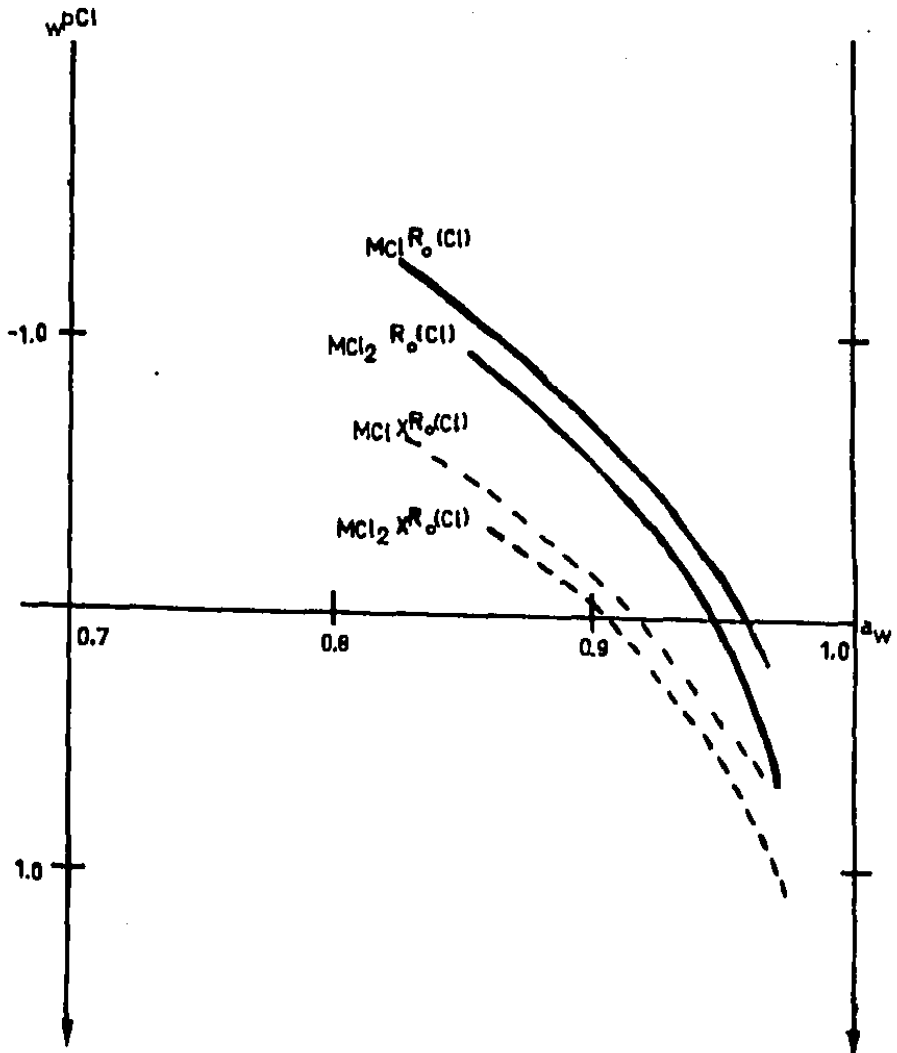


Figura F5.3.- Comparación de las funciones  $MCl R_o(CI)$  con  $MCl X R_o(CI)$  y de  $MCl_2 R_o(CI)$  con  $MCl_2 X R_o(CI)$ , corregidas por el ajuste de las funciones correspondientes.

Discusión 9

5.2.3.- Análisis de  $R_0(\text{Cl})$  y sus valores conjugados de  $R_0(\text{M})$ .

Sin embargo, las evidencias mostradas hasta ahora no bastan para afirmar que la hipótesis de Strehlow es válida en estos medios. Todavía falta al menos analizar las relaciones de orden presentadas en las ecuaciones de la R3.29 a la R3.33.

En la tabla T5.3 se reúnen los valores de  $R_0(\text{Cl})$ ,  $\chi R_0(\text{Cl})$  y  $R_0(\text{M})$  de acuerdo al ajuste de los resultados experimentales por medio de regresión polinomial.

Los valores de  $R_0(\text{Cl})$  obtenidos muestran ser muy negativos en tanto que sus valores conjugados de  $R_0(\text{M})$  muestran ser muy positivos, por lo que las relaciones de orden esperadas para  $R_0(\text{Cl})$  y  $R_0(\text{M})$  no se cumplen.

Esto lleva a concluir que no es tan válida la identificación de  $R_0(\text{Cl})$  con  $w\text{PCI}$ .

Tabla T5.3.- Valores de  $R_0(\text{Cl})$  y  $\chi R_0(\text{Cl})$  según el ajuste polinomial realizado y valores conjugados de  $R_0(\text{M})$  obtenidos según la ecuación R3.31.

Elec- trolyto	C(mol/l)	$a_w$	$-\log(w^{\text{a}}\text{MCl}m)$	$R_0(\text{Cl})$	$\chi R_0(\text{Cl})$	$R_0(\text{M})$
HCl	0.98	0.964	0.187	0.20	0.57	-0.01
	1.98	0.915	-0.652	-0.53	0.04	-0.12
	3.18	0.842	-1.392	-1.16	-0.54	-0.23
NaCl	1.03	0.965	0.320	0.22	0.59	0.10
	2.03	0.927	-0.308	-0.38	0.16	0.07
	3.06	0.883	-0.753	-0.83	-0.24	0.08
	4.15	0.827	-1.154	-1.27	-0.64	0.11
$\text{NH}_4\text{Cl}$	1.04	0.965	0.372	0.22	0.59	0.15
	2.12	0.927	-0.231	-0.38	0.16	0.15
	3.13	0.887	-0.599	-0.78	-0.20	0.20
	3.95	0.851	-0.839	-1.09	-0.48	0.25
$\text{CaCl}_2$	0.52	0.974	1.892	0.74	1.08	0.42
	0.98	0.945	0.914	0.05	0.54	0.82
	1.53	0.900	-0.013	-0.49	0.07	0.97
	2.00	0.851	-0.723	-0.91	-0.31	1.10

#### 5.2.4.- Recapitulación.

Los resultados experimentales muestran entonces que hay evidencia para considerar que  $R_0(\text{Cl})$  sólo depende de la actividad del agua y del coeficiente estequiométrico del electrolito (en este caso  $\nu = (1 + m)$ ), como sería de esperar para  $\omega\text{PCl}$  de acuerdo a la ecuación sugerida por Vdovenko y Ryazanov.

Sin embargo, los valores de  $R_0(\text{Cl})$  obtenidos son demasiado negativos y menores a sus  $R_0(\text{M})$  conjugados, lo que hace dudar sobre la identificación directa de  $R_0(\text{Cl})$  con  $\omega\text{PCl}$ .

5.3.- Interpretación de  $R_0(\text{Cl})$  suponiendo falsa la hipótesis de Strehlow y aceptando la ley de Zdanovskii y la teoría de hidratación de Robinson y Stokes para los medios acuosos concentrados en  $\text{M C l m}$ .

Después de haber analizado los resultados experimentales obtenidos considerando que la hipótesis de Strehlow sí se cumple, se realizará el análisis de resultados considerando que no se cumple.

Con ello se espera obtener alguna conclusión sobre su posible rechazo en las disoluciones acuosas concentradas de electrolitos del tipo  $\text{MCl}_m$ .

### 5.3.1.- Significado de $R_0(\text{Cl})$ .

En el caso de que la hipótesis de Strehlow no sea válida para las disoluciones acuosas concentradas de electrolitos del tipo  $\text{MCl}_m$ , se ha deducido que su función  $R_0(\text{Cl})$  se puede identificar con el  $-\log(4w_a^m F_{\text{CC}})/v^m C$  de esos sistemas, si también se cumple la ecuación de Vdovenko y Ryazanov para los mismos. Deben verificarse entonces experimentalmente las ecuaciones R3.56 y R3.57, por lo que se procede a comparar las predicciones deducidas de estas ecuaciones con los resultados experimentales.

### 5.3.2.- Gráficas experimentales.

Las figuras F5.4 y F5.5 muestran las gráficas de las funciones presentadas en la tabla T5.4, lo que demuestra que las funciones  $[R_0(\text{Cl}) - \log(v^m C/4)]$  y  $[xR_0(\text{Cl}) - \log(v^m C/4)]$  sí parecen ser independientes de la naturaleza del catión dentro del error experimental.

Un análisis de regresión polinomial de los resultados mostrados en las figuras F5.4 y F5.5 se resume en la tabla T5.5, para el mejor ajuste observado, el cual se obtiene para un polinomio de grado 2. Por otra parte, los valores corregidos de estas funciones se muestran en la tabla T5.6. (Nótese cómo los valores de la columna 2 de esa tabla T5.6 deben corresponder, en principio, a valores de  $-\log(w_a^m F_{\text{CC}})$  según la ecuación R3.56).

En la figura F5.6 se presentan las gráficas de las funciones ajustadas  $[R_0(\text{Cl}) - \log(v^m C/4)]$  y  $[xR_0(\text{Cl}) - \log(v^m C/4)]$  vs  $w_a$ . Como se puede constatar, las funciones ajustadas muestran bastante paralelismo.

Todo esto constituye una primera evidencia experimental de que  $R_0(\text{Cl})$  puede identificarse con  $-\log(4w_a^m F_{\text{CC}})/v^m C$ , ya que hasta ahora los resultados experimentales concuerdan aceptablemente con lo esperado según las ecuaciones R3.48 a R3.57.

Discusión 12

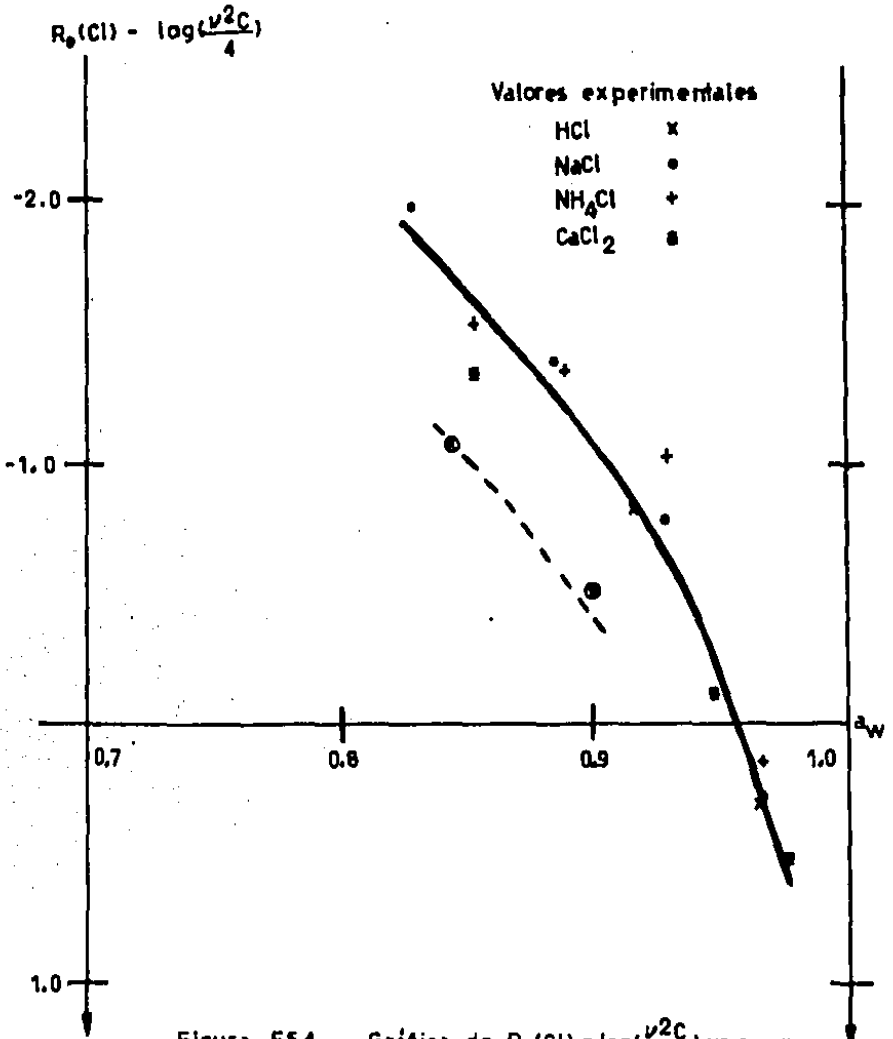


Figura F6.4.- Gráfica de  $R_0(\text{Cl}) - \log\left(\frac{\nu^2 C}{4}\right)$  vs  $a_w$  para disoluciones acuosas concentradas en HCl, NaCl, NH<sub>4</sub>Cl y CaCl<sub>2</sub>. (Los puntos que se desvían mucho de las tendencias observadas se encierran en un círculo).

Discusión 13

Valores experimentales

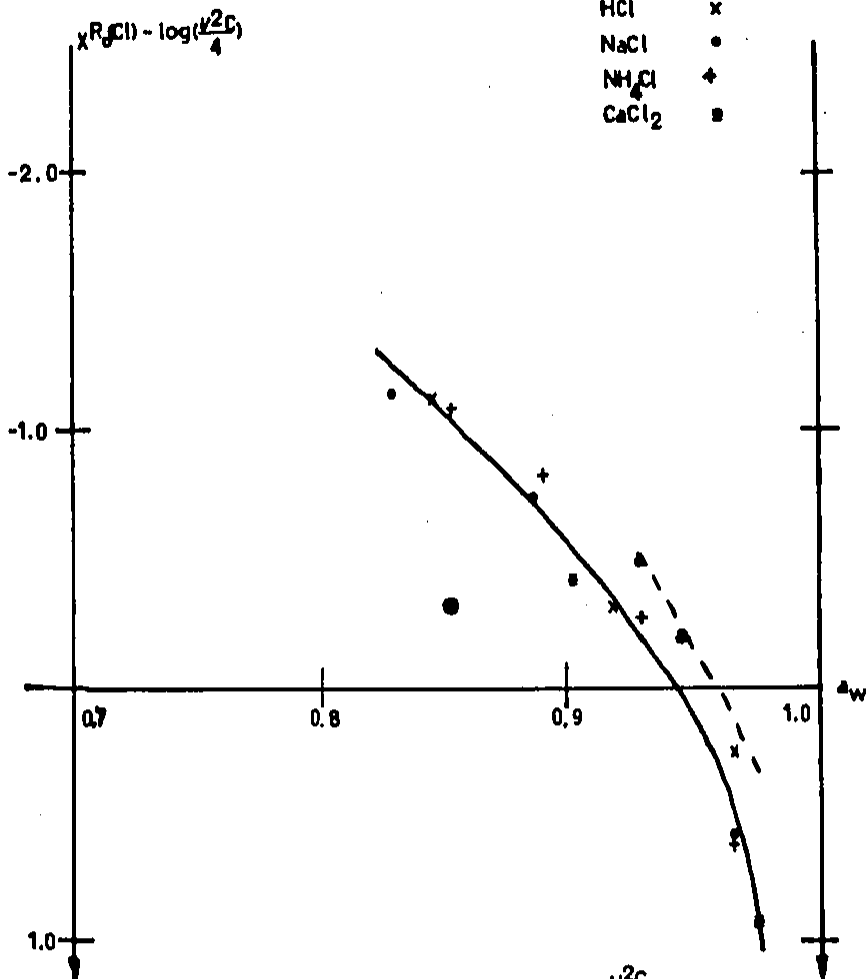


Figura F5.5.- Gráfica de  $x R_o(Cl) - \log(\frac{p^2}{4})$  vs  $a_w$  para disoluciones acuosas concentradas en HCl, NaCl, NH<sub>4</sub>Cl y CaCl<sub>2</sub>. (Los puntos que se desvían mucho de las tendencias observadas se encierran en un círculo).

Discusión 14

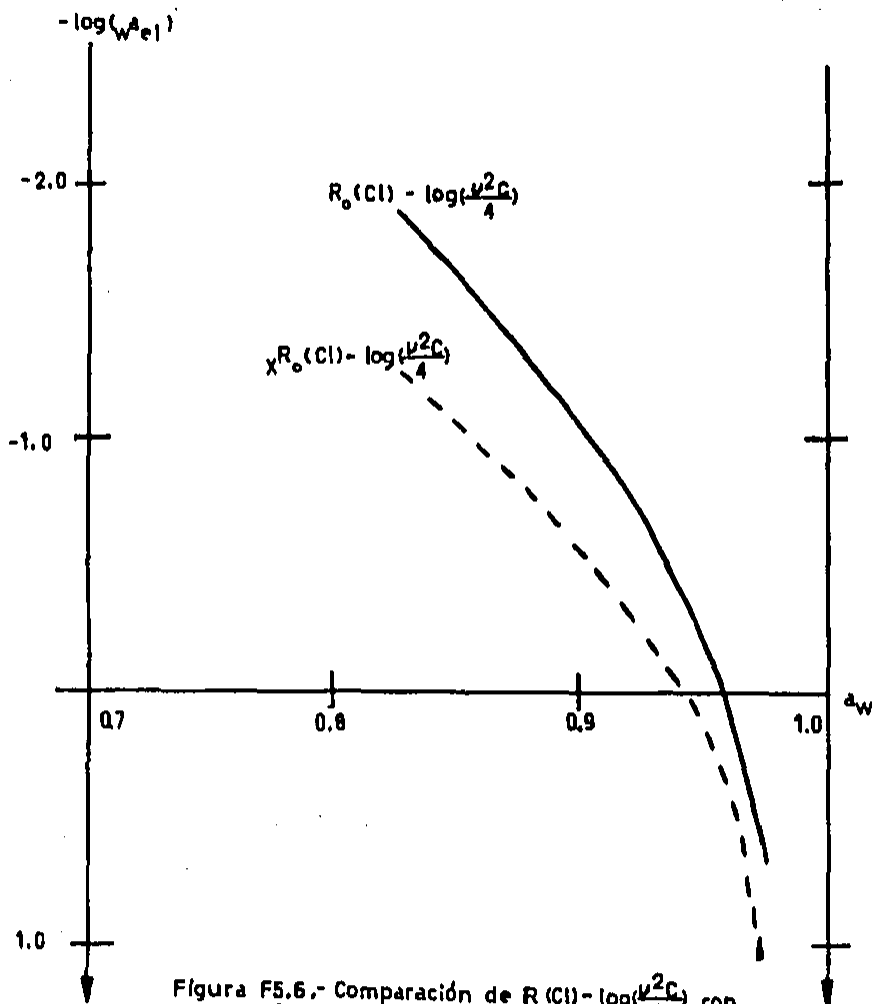


Figura F5.6.- Comparación de  $R(Cl) - \log\left(\frac{v^2 G}{4}\right)$  con  $xR_o(Cl) - \log\left(\frac{v^2 G}{4}\right)$ , corregidas por el ajuste de las funciones correspondientes.

Discusión 15

Tabla T5.4.- Valores experimentales de  $[R_0(\text{Cl}) - \log(\nu^2\text{C}/4)]$   $[\chi R_0(\text{Cl}) - \log(\nu^2\text{C}/4)]$  para los medios estudiados.

Elec- trodo	C (mol/l)	$a_w$	$[R_0(\text{Cl}) - \log(\nu^2\text{C}/4)]$	$[\chi R_0(\text{Cl}) - \log(\nu^2\text{C}/4)]$
HCl	0.98	0.964	0.28	0.25*
	1.98	0.915	-0.82	-0.31
	3.18	0.842	-1.06*	-1.11
NaCl	1.03	0.965	0.26	0.56
	2.03	0.927	-0.78	-0.49*
	3.06	0.883	-1.40	-0.76
	4.15	0.827	-1.99	-1.14
NH <sub>4</sub> Cl	1.04	0.965	0.13	0.59*
	2.12	0.927	-1.02	-0.28*
	3.13	0.887	-1.36	-0.82*
	3.95	0.851	-1.55	-1.09*
CaCl <sub>2</sub>	0.52	0.974	0.51	0.90
	0.98	0.945	-0.14	-0.19*
	1.53	0.900	-0.52*	-0.42
	2.00	0.851	-1.35	-0.33*

\* valores con aparente error sistemático  
 † valores fuera de la tendencia observada

Tabla T5.5.- Ajuste de regresión de los valores de  $[R_0(\text{Cl}) - \log(\nu^2\text{C}/4)]$  y  $[\chi R_0(\text{Cl}) - \log(\nu^2\text{C}/4)]$  vs  $a_w$  a un polinomio del tipo  $c_0 + c_1 a_w + c_2 a_w^2$

Función ajustada	$c_0$	$c_1$	$c_2$	n	$r^2$	$\epsilon$
$[R_0(\text{Cl}) - \log(\nu^2\text{C}/4)]$	44.27	-116.98	73.94	11	0.987	0.11
$[\chi R_0(\text{Cl}) - \log(\nu^2\text{C}/4)]$	37.48	-97.97	61.95	7	0.994	0.07

n número de puntos utilizados para el ajuste

$r^2$  coeficiente de determinación

$\epsilon$  error estándar de estimación

(NOTA.- Los valores tomados para el ajuste son los valores no marcados con asterisco o letras en la tabla T5.4. Nótese que en ambos casos el error cometido es del orden de  $\pm 0.1$  unidades.)



Tabla T5.6.- Valores corregidos de  $[R_0(Cl) - \log(v^1C/4)]$  y  $[xR_0(Cl) - \log(v^1C/4)]$  según el ajuste polinomial realizado y mostrado en la tabla T5.5.

$a_w$	$[R_0(Cl) - \log(v^1C/4)]$	$[xR_0(Cl) - \log(v^1C/4)]$
0.974	0.60	1.00
0.965	0.24	0.51
0.964	0.20	0.48
0.945	-0.30	0.05
0.927	-0.67	-0.22
0.915	-0.87	-0.38
0.900	-1.08	-0.58
0.887	-1.24	-0.73
0.883	-1.28	-0.77
0.851	-1.63	-1.05
0.842	-1.73	-1.13
0.827	-1.90	-1.26

NOTA.- Los valores de  $[R_0(Cl) - \log(v^1C/4)]$  en la columna 2 deben interpretarse como  $-\log(w_a^{\#}F_{CCl})$  de acuerdo a R3.56

5.3.3.- Valores de  $w_{PCl}$  según la teoría de hidratación con referencia al ion  $Fc^+$  y valores conjugados de  $w_{PM}$ .

Como en el caso de que no se cumpla la hipótesis de Strehlow la función  $R_0(Cl)$  no se puede identificar con  $w_{PCl}$  directamente, es necesario encontrar una forma de estimar este último parámetro.

En este caso se decidió utilizar la teoría de hidratación de Robinson y Stokes (1948) extendida para iones por Bates, Staples y Robinson (1970). (En los capítulos anteriores ya se han mencionado los aspectos más relevantes de esta teoría y en el apéndice B se hace una discusión más detallada).

Bates et al (1970) consideran que los números de hidratación del cloruro de cesio y del ion cloruro son iguales a cero ( $h_{CsCl} = h_{Cl^-} = 0$ ). Con ello es posible evaluar  $w_{PCl}$  y  $w_{PM}$  para disoluciones acuosas concentradas en electrolitos del tipo  $MCl_m$ . Estos autores insisten en que ambas consideraciones deben ser comprendidas como un convenio y no como una hipótesis y en su trabajo presentan una argumentación en favor de esta afirmación.

Para estimar  $w_{PCl}$  con los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, interpretados de acuerdo a la ecuación R3.56, puede considerarse que también otro ion de gran tamaño y monocargado como el  $Fc^+$  puede cumplir que su número de hidratación sea igual a cero; esto es,  $h_{Fc^+} = 0$ . (Nótese que, aunque ésta no es la hipótesis de Strehlow, esta aproximación se basa en los mismos argu-

## Discusión 17

mentos de esa hipótesis extratermodinámica).

Sin embargo, a diferencia de Bates *et al*, se hará la consideración adicional de que  $h_{Cl^-} = 1.0$  (como Glueckauf (1955)) y, con ambas,  $h_{FCCl} = 1.0$ .

Las ecuaciones R5.2 y R5.3 (que se presentan a continuación y se demuestran en el apéndice B) y los valores de la tabla T5.6 para  $-\log(w_a^* FCCl)$  permiten obtener los valores numéricos de  $w_{pCl}$  y  $w_{pFc}$  para los sistemas estudiados en el presente trabajo, los cuales se presentan en la tabla T5.7.

$$w_{pCl} = -k \log(w_a^* FCCl) + kh_{FCCl} \log(a_w) \quad R5.2$$

y

$$w_{pFc} = -k \log(w_a^* FCCl) - kh_{FCCl} \log(a_w) \quad R5.3$$

### 5.3.4.- Recapitulación.

En esta sección 5.3 se ha demostrado que la función  $(R_0(Cl) - \log(v^1C/4))$  parece ser únicamente dependiente de la actividad del agua, como es de esperarse si las ecuaciones R3.56 y R3.57 son aplicables. De ser así, se ha determinado un estimador de  $-\log(w_a^* FCCl)$  con los resultados experimentales obtenidos.

Los valores estimados para  $-\log(w_a^* FCCl)$  y la teoría de hidratación de Robinson y Stokes extendida para iones, con algunas aproximaciones realizadas para los números de hidratación del  $Fc^+$  y el  $Cl^-$ , permiten estimar los valores de  $w_{pCl}$  y  $w_{pM}$  mostrados en la tabla T5.7 para los medios estudiados.

Habiendo efectuado este estudio es conveniente realizar ahora una comparación de los valores estimados para  $w_{pCl}$ . Esta comparación se va a realizar en la siguiente sección.

Tabla T5.7.- Valores de  $w_{\text{Cl}}$  y  $w_{\text{PH}}$  para los medios estudiados según la teoría de hidratación de Robinson y Stokes (1948), extendida para iones por Bates, Staples y Robinson (1970), considerando

Elec- trolito	C(mol/l)	$a_w$	$-\log(w_{\text{HCl}}^{\text{HClm}})$	$f_{\text{Cl}}(a_w)$	$w_{\text{Cl}}$	$w_{\text{PH}}$
FeCl	*	0.974	0.60	1.02	0.29	0.31
	*	0.965	0.24	1.52	0.12	0.12
	*	0.964	0.20	1.62	0.09	0.11
	*	0.945	-0.30	2.90	-0.16	-0.14
	*	0.927	-0.67	4.49	-0.35	-0.32
	*	0.915	-0.87	5.69	-0.45	-0.42
	*	0.900	-1.08	7.31	-0.56	-0.52
	*	0.887	-1.24	8.85	-0.65	-0.59
	*	0.883	-1.28	9.29	-0.67	-0.61
	*	0.851	-1.63	14.16	-0.85	-0.78
	*	0.842	-1.73	15.96	-0.90	-0.83
*	0.827	-1.90	19.41	-0.99	-0.91	
HCl	0.98	0.964	0.19	1.62	0.09	0.09
	1.98	0.915	-0.65	5.69	-0.45	-0.20
	3.18	0.842	-1.39	15.96	-0.90	-0.49
NaCl	1.03	0.965	0.32	1.52	0.12	0.20
	2.03	0.927	-0.30	4.49	-0.35	0.04
	3.06	0.883	-0.75	9.29	-0.67	-0.09
	4.15	0.827	-1.15	19.41	-0.99	-0.17
NH <sub>4</sub> Cl	1.04	0.965	0.37	1.52	0.12	0.25
	2.12	0.927	-0.23	4.49	-0.35	0.12
	3.13	0.887	-0.60	8.85	-0.65	0.05
	3.95	0.851	-0.84	14.16	-0.85	0.01
CaCl <sub>2</sub>	0.52	0.974	1.89	1.02	0.47	0.95
	0.98	0.945	0.91	2.90	0.01	0.89
	1.53	0.900	-0.01	7.31	-0.39	0.76
	2.00	0.851	-0.72	14.16	-0.67	0.63

\* los valores de  $-\log(w_{\text{HCl}}^{\text{HClm}})$  son tomados de la segunda columna de la tabla T5.7, de acuerdo a la ecuación R3.56.

**5.4.- Comparación de valores de  $w_{pCl}$  y  $w_{pM}$  obtenidos de diferentes formas.**

Para poder establecer una comparación adecuada de los valores de  $w_{pCl}$  es necesario primero establecer una referencia. En este caso se decidió tomar como valores de referencia los estimados por Bates *et al* según la teoría de hidratación de Robinson y Stokes.

Con esto se pretende analizar la cercanía de los resultados obtenidos en este trabajo con los de un estudio clásico en esta área del conocimiento para evaluar la calidad de la información obtenida.

**5.4.1.- Valores de  $w_{pCl}$  según la teoría de hidratación con referencia al ion  $Cl^-$  y valores conjugados de  $w_{pM}$ .**

En la tabla T5.8 se dan los valores de  $w_{pCl}$  y  $w_{pM}$  calculados por Bates *et al* (1970) para el mismo intervalo de trabajo de  $a_w$  de interés en el presente trabajo.

Tabla T5.8.- Valores de  $w_{pCl}$  y  $w_{pM}$  según la teoría de hidratación de Robinson y Stokes (1948) extendida para iones por Bates, Staples y Robinson (1970), considerando  $h_{CaCl} = h_{Cl^-} = 0$ .  
Elec- mid(mol/Kgw)  $a_w$   $-\log(w_{pM}Cl_m)$   $w_{pCl}$   $w_{pM}$   
trokto

HCl	0.5	0.983	0.844	0.452	0.391
	1.0	0.963	0.184	0.157	0.027
	2.0	0.918	-0.610	-0.157	-0.453
	3.0	0.865	-1.193	-0.343	-0.649
NaCl	0.5	0.983	0.910	0.481	0.429
	1.0	0.967	0.364	0.208	0.157
	2.0	0.931	-0.251	-0.072	-0.180
	4.0	0.851	-0.992	-0.374	-0.618
	5.0	0.807	-1.281	-0.477	-0.803
NH <sub>4</sub> Cl	1.0	0.968	0.439	0.231	0.208
	2.0	0.937	-0.114	-0.034	-0.080
	3.0	0.905	-0.452	-0.191	-0.261
	4.0	0.873	-0.700	-0.303	-0.397
CaCl <sub>2</sub>	0.2	0.991	3.075	0.864	1.349
	0.5	0.976	1.948	0.478	0.991
	1.0	0.945	0.902	0.161	0.580
	2.0	0.862	-0.599	-0.207	-0.186

5.4.2.- Comparación de los valores de  $w_{\text{Cl}}$  y  $w_{\text{PM}}$  estimados en este trabajo con los estimados por Bates *et al* (1970).

En la figura F5.7 se comparan los resultados de  $w_{\text{Cl}}$  obtenidos en el presente trabajo por la ecuación R3.21 (HES), con los obtenidos por las ecuaciones R3.56 y R5.2 (suponiendo  $h_{\text{FCl}} = 1.0$  y  $h_{\text{FCl}^+} = 0.0$ ) (ARRH) y con los valores obtenidos por Bates *et al* según la teoría de hidratación de Robinson y Stokes extendida para iones (considerando que  $h_{\text{Cl}^-} = h_{\text{Cl}^+} = 0.0$ ) (BSR).

Esa figura muestra que al considerar que la hipótesis de Strehlow no se cumple lleva a obtener valores de  $w_{\text{Cl}}$  (valores ARRH) menos negativos que si se considera que sí es válida (valores HES), lo que constituye entonces una mejoría dado el valor tan negativo de los valores obtenidos con la ecuación R3.21. Sin embargo, los valores de  $w_{\text{Cl}}$  obtenidos por Bates *et al* (1970) (valores BSR) son todavía menos negativos.

Ahora bien, en la figura F5.8 se comparan los valores de  $w_{\text{PM}}$  conjugados obtenidos según los mismos criterios. Allí se muestra que los valores de  $w_{\text{PM}}$  obtenidos en este trabajo al considerar que la hipótesis de Strehlow no se cumple (valores ARRH) no sólo se obtienen valores más negativos que cuando se supone que la hipótesis de Strehlow sí se cumple (valores HES), sino que la tendencia esperada muestra una notable mejoría. Pero también en este caso los valores estimados por Bates *et al* son ahora muy negativos (valores BSR) con respecto a los experimentales del presente estudio.

También es de notar que las desviaciones de los valores obtenidos con respecto a los calculados por Bates *et al* se hacen mayores conforme la actividad de agua va disminuyendo, por lo que se sospecha de un posible error sistemático que afecta tanto a los valores de  $w_{\text{Cl}}$  como a los de  $w_{\text{PM}}$ .

5.4.3.- Comparación de los valores de  $-\log(w_{\text{AFCl}})$  estimados en este trabajo con los valores de  $-\log(w_{\text{MCl}})$  encontrados en la literatura química.

Como los valores de  $w_{\text{Cl}}$  y  $w_{\text{PM}}$  se determinaron a partir de los valores experimentales de  $w_{\text{AFCl}}$  por vía electroquímica se decidió comparar los valores de  $-\log(w_{\text{AFCl}})$  tomados de la tabla T5.6 con valores de  $-\log(w_{\text{MCl}})$  reportados por Hamer (1972). Esta comparación se presenta gráficamente en la figura F5.9.

Esa figura muestra que la función de  $-\log(w_{\text{AFCl}})$ , obtenida a partir de  $[R_0(\text{Cl}) - \log(w^2\text{C}/4)]$ , es la más negativa de todas las allí representadas y que además muestra una ligera tendencia a apartarse más para valores de  $a_w$  más pequeños.

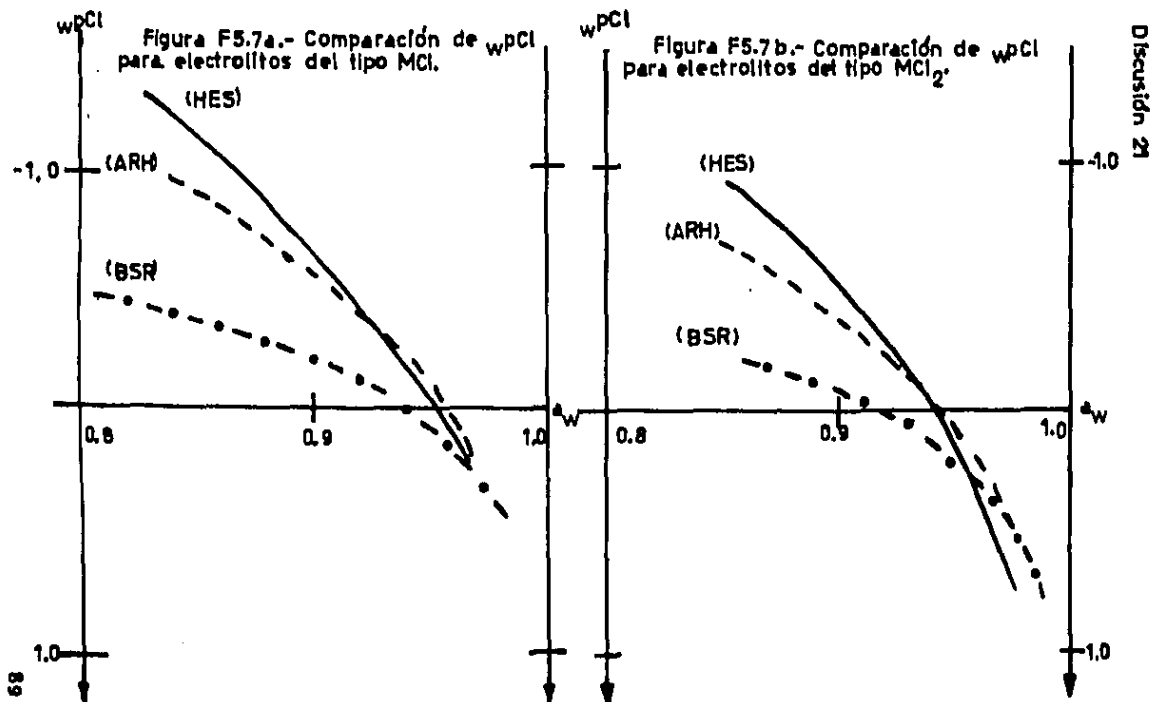


Figura F5.7.- Valores de  $w_{pCl}$  para electrolitos del tipo  $MCl$  y  $MCl_2$ .

Curva HES— : valores obtenidos en este trabajo considerando  $w_{pCl} = R_0(Cl)$ .

Curva ARH- - - : valores obtenidos en este trabajo con  $h_{Fc_0} = 0$  y  $h_{FcCl} = 1$ .

Curva BSR- · - · : valores obtenidos por Bates et al (1970) con  $h_{Cs_0} = h_{CsCl} = 0$ .

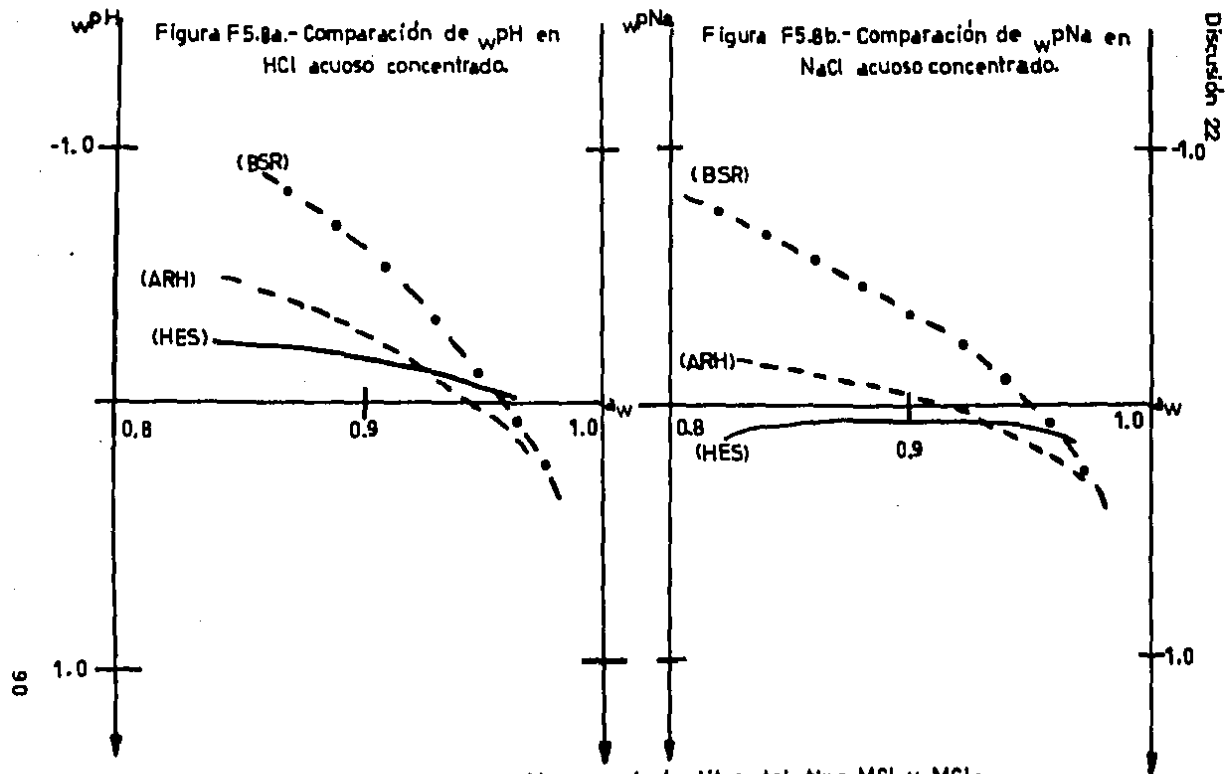


Figura F5.8.- Valores de  $w_{PM}$  para electrolitos del tipo MCl y MCl<sub>2</sub>.  
 Curva HES ———: valores obtenidos en este trabajo considerando  $w_{pCl} = R_o(Cl)$ .  
 Curva ARH - - - - -: valores obtenidos en este trabajo considerando  $h_{Fc} = 0$  y  $h_{FcCl} = 1$ .  
 Curva BSR - . - . -: valores obtenidos por Bates et al (1970) con  $h_{Cs} = h_{CsCl} = 0$ .

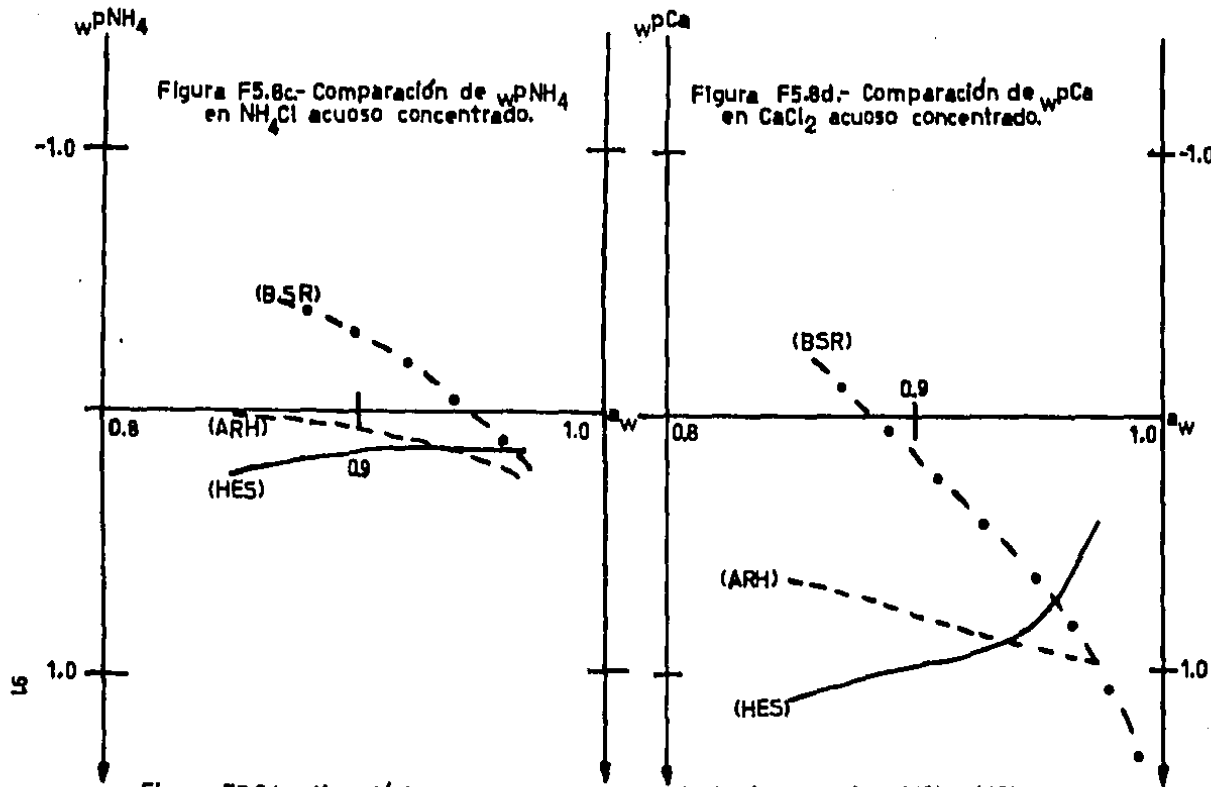


Figura F5.8 (continuación).- Valores de  $w_{\text{PM}}$  para electrolitos del tipo  $\text{MCl}$  y  $\text{MCl}_2$ .  
 Curva HES ———: valores obtenidos en este trabajo considerando  $w_{\text{PCl}} = R_0(\text{Cl})$ .  
 Curva ARH - - - - -: valores obtenidos en este trabajo considerando  $h_{\text{Fc}^+} = 0$  y  $h_{\text{FcCl}} = 1$ .  
 Curva BSR -●-●-●-: valores obtenidos por Bates et al (1970) con  $h_{\text{Cs}^+} = h_{\text{CsCl}} = 0$ .



Discusión 24

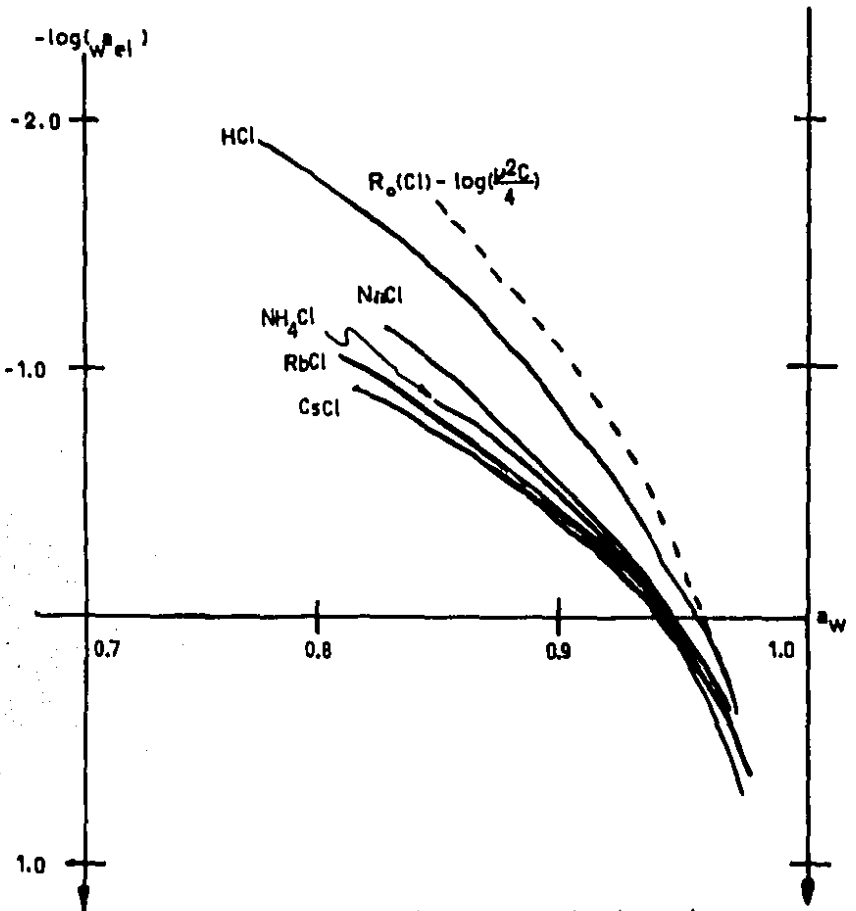


Figura F5.9.- Comparación de algunas funciones de  $-\log(a_{w\text{el}})$  para electrolitos del tipo MCl con  $R_b(\text{Cl}) - \log\left(\frac{v^2 C_b}{4}\right)$ .

## Discusión 25

Sin embargo, esto contradice lo que se espera según la carga y tamaño del ion  $Fc^+$  según la teoría de hidratación de Robinson y Stokes (1948), puesto que se observa que

$$h_{HCl} > h_{LiCl} > h_{NaCl} > h_{NH_4Cl} > h_{RbCl} > h_{CsCl} \quad R5.4$$

que lleva a esperar que  $h_{FcCl} < h_{CsCl}$  y  $-\log(w_{FcCl}) > -\log(w_{CsCl})$

Una posible explicación para esta contradicción es que el coeficiente de actividad de transferencia de disolvente para el  $Fc$  no sea cercano al valor de 1.0, como se ha supuesto para deducir las ecuaciones R3.55 y R3.56.

Otra posible explicación es que el potencial normal del equilibrio electroquímico del par  $Fc^+/Fc$  sea diferente del utilizado (0.539 V/EEH) para  $w_{Fc}^{E^0}$  y con el que se han calculado los resultados experimentales de  $R_0(Cl)$  y  $\chi R_0(Cl)$ . De hecho, si la hipótesis de Strehlow no es válida,  $w_{Fc}^{E^0}$  no es igual a 0.539 V, que corresponde al valor de  $s_{Fc}^{E^0}$  en  $H_2SO_4 \approx 2.0$  mol/l, medio para el cual fue estimado (cf. Bauer (1974)).

Y éstas no son las únicas posibilidades de desviación al comportamiento esperado.

### 5.5.- Algunas reflexiones adicionales.

Los resultados experimentales muestran que hay evidencia para considerar a la función  $[R_0(\text{Cl}) - \log(v^2\text{C}/4)]$  como dependiente exclusivamente de la actividad de agua, lo que teóricamente concuerda con su identificación con  $-\log(w_{\text{FC}})$  para la disolución binaria isopiética de  $\text{FcCl}$  con los medios estudiados. Sin embargo, esta identificación es dudosa por los valores tan negativos obtenidos para esa función, por lo que los valores de  $w_{\text{PCl}}$  y  $w_{\text{PM}}$  estimados no resultan satisfactorios por su inconsistencia con la teoría de hidratación utilizada.

En párrafos anteriores se ha buscado la razón de esta inconsistencia y se han encontrado dos posibles explicaciones. Dentro de las demás posibilidades resalta una más que se va a discutir a continuación.

#### 5.5.1.- ¿Cuáles son los equilibrios electroquímicos sobre los electrodos?

Se ha discutido que la incertidumbre en el valor de  $w_{\text{FC}}^0$  puede llevar a obtener valores de  $w_{\text{PCl}}$  con un error sistemático constante. En realidad esto puede ser más grave si el equilibrio electroquímico representativo en la pasta de carbono no es del tipo mostrado en E4.1. Si en la pasta los picos observados tienen fenómenos de adsorción acoplados o alguna reacción química, todo el tratamiento presentado en el capítulo 3 de este trabajo no es válido. Los voltamperogramas mostrados en el apéndice D de este trabajo en intervalos de potencial más amplios de los utilizados en la determinación de las funciones  $R_0(\text{Cl})$  y  $\chi R_0(\text{Cl})$  muestran que los fenómenos electroquímicos sobre electrodo de pasta de carbono conductor con aglutinante constituido por disoluciones acuosas concentradas de electrolitos del tipo  $\text{HCl}_m$  son complejos, y más aún cuando contienen derivados del ferroceno. Esto remarca la necesidad de profundizar sobre la electroquímica de estos sistemas.

Por otra parte, si el equilibrio electroquímico sobre el electrodo de mercurio no es el E4.2, sino el E4.3, todo lo que se ha dicho de acuerdo a los procesos asociados a las celdas también tendría que modificarse.

Como se observa en la figura F4.4, si a partir de cierta concentración de los medios estudiados el equilibrio electroquímico representativo sobre el electrodo de mercurio es el E4.3, se comete un error sistemático en  $\Delta E$  del orden de  $-60$  mV para  $w_{\text{PCl}} = -1$  y de  $-120$  mV para  $w_{\text{PCl}} = -2$  al interpretar el potencial de ese electrodo como el de un electrodo de calomel *in situ*. Esto es, el error sistemático en  $\Delta E$  sería proporcional al valor de  $w_{\text{PCl}}$  (en valor absoluto).

Discusión 27

Por lo tanto, la forma de la curva presentada en la figura F5.7 y etiquetada como ARH puede interpretarse aproximadamente de acuerdo a los errores sistemáticos antes mencionados, si se considera la curva BSR de esa misma figura como un buen estimador del  $w\text{P}Cl$ . Esta evidencia puede indicar que efectivamente el electrodo de mercurio presenta un cambio de equilibrio electroquímico representativo de E4.2 (para  $a_w \approx 1.0$ ) a E4.3 (para  $a_w \ll 1.0$ ), aunque los resultados experimentales obtenidos en este trabajo no basten para afirmarlo (como se explica en el apéndice C).

5.5.2.- ¿Se verifica la hipótesis de Strehlow en las disoluciones acuosas concentradas de electrolitos del tipo  $MCl_m$ ?

En las secciones 5.2, 5.3 y 5.4 se ha discutido el significado de los resultados experimentales bajo dos supuestos opuestos acerca del cumplimiento de la hipótesis de Strehlow en los medios estudiados.

Considerando los posibles errores sistemáticos discutidos en la sección anterior la evidencia experimental está más en favor de que  $R_0(Cl)$  no se puede identificar con  $w\text{P}Cl$ ; sin embargo, todavía queda algo por aclarar.

Suponiendo que la ecuación R3.56 fuera válida en estos sistemas y de acuerdo a la ecuación de Mikulin se puede demostrar que

$$R_0(Cl) - \log\{vC/4\} = -\log\{F_{CC}(a_w)/2\} \quad R5.5$$

que rearrreglada muestra que

$$\log v - R_0(Cl) = \log\{F_{CC}(a_w)\} + \log\{2/(vC)\} \quad R5.6$$

El miembro derecho de la ecuación R5.6 no sólo depende de la actividad del agua, sino también de la naturaleza del catión  $M^{m+}$ . ¿Por qué parece entonces satisfacerse la ecuación R3.43 en el estudio realizado en la sección 5.2 (suponiendo válida la hipótesis de Strehlow) si es excluyente con la ecuación R5.6 y el estudio realizado en la sección 5.3 (suponiendo que la hipótesis de Strehlow no es válida)?

En la figura F5.10 se presenta la gráfica de la función  $\log\{2/(vC)\}$  vs  $a_w$  en el intervalo estudiado para los diferentes medios. Se observa que la diferencia en ese término para HCl, NaCl,  $NH_4Cl$  y  $CaCl_2$  es de 0.1 unidades a lo más, en tanto que las funciones estimadas de  $\log\{f_{C_+}(a_w)\}$  y  $\log\{F_{CC}(a_w)\}$  parecen tener una tendencia única con la actividad del agua con una dispersión de  $\pm 0.1$  unidades. Esto implica que la dispersión experimental es demasiado grande para observar si  $[\log v - R_0(Cl)]$  es una función única de  $a_w$ .

\*\*\*\*\*

Con estas reflexiones se concluye la discusión de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, para dar paso al capítulo de conclusiones y proyecciones.

Discusión 28

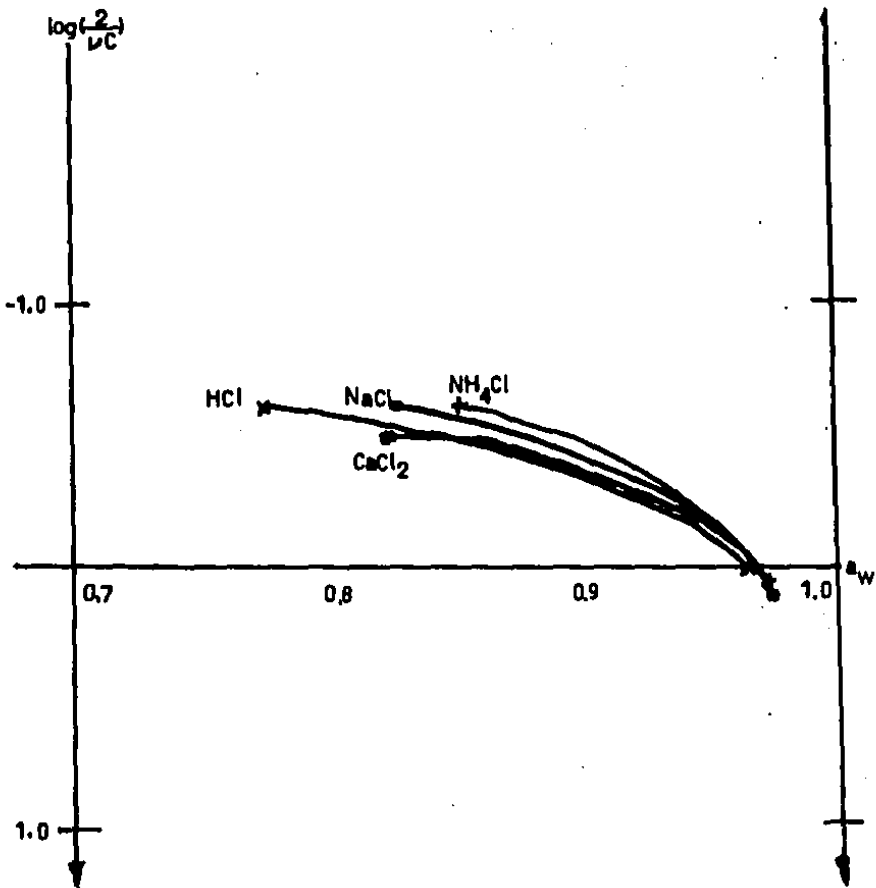


Figura F5.10.- Comparación del término  $\log\left(\frac{-2}{\nu C}\right)$  para las disoluciones acuosas concentradas de HCl, NaCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $\text{CaCl}_2$  en el intervalo de  $a_w$  estudiado.

CONCLUSIONES Y PROYECCIONES..... 97

CONTENIDO.

6. 1. - Conclusiones..... 98

6. 2. - Proyecciones..... 100

## Conclusiones 2

### 6.1.- Conclusiones.

En cuanto a las hipótesis formuladas al inicio de este trabajo se puede decir que:

- Se considera que el método voltamperométrico en electrodo de pasta de carbono conductor sí puede utilizarse para estimar valores de potencial normal de sistemas redox sencillos, pero hay que tener cuidado en su interpretación porque puede tener influencias de la pasta (adsorción, reacciones acopladas, etc.) que deben ser bien estudiadas.
- Se encontró evidencia experimental de que el cloruro mercurioso no es inerte en las disoluciones acuosas concentradas en electrolitos del tipo  $\text{HCl}_m$ , aunque tampoco parece ser muy lábil cinéticamente. Su elevada solubilidad en sistemas altamente concentrados en el ion cloruro puede ser una fuente de error importante, sobre todo cuando se trabaja con cantidades pequeñas de calomel.

En cuanto a los objetivos planteados para el trabajo se establece que:

- Se obtuvo una función de  $R_0(\text{Cl})$  para las disoluciones acuosas concentradas en electrolitos del tipo  $\text{HCl}_m$  considerando ajustes de esta función de acuerdo a  $[\log v - R_0(\text{Cl})]$  y  $[R_0(\text{Cl}) - \log(v^2\text{C}/4)]$  respecto de  $a_w$  con una dispersión de  $\pm 0,1$  unidades. El segundo ajuste concuerda más con lo esperado, aunque es probable que esté afectado por un error sistemático constante proveniente del valor de  $wE^0_{\text{Fc}}$  utilizado y otro proporcional proveniente de procesos de dismutación del cloruro mercurioso que llevan a interpretar los potenciales de: electrodo de mercurio de una manera incorrecta.
- Se encontró evidencia de paralelismo entre las funciones  $R_0(\text{Cl})$  obtenida con el par  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  y  $\chi R_0(\text{Cl})$  obtenida con el par  $\text{Fc}(\text{CH}_2\text{OH})_2^+/\text{Fc}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ , lo que no permite rechazar la hipótesis de Strehlow para estos medios.
- El método isopiéctico de estudio electroquímico, considerando la extensión de Vdovenko y Ryazanov para iones, junto con la teoría de hidratación de Robinson y Stokes extendida para iones mostró ser un buen método para complementar estudios experimentales de actividades iónicas.

La función  $R_0(\text{Cl})$  ajustada con respecto a la actividad del agua, según el estudio teórico sustentado en la ley de Zdanovskii y la teoría de hidratación de Robinson y Stokes demuestra que la función  $[R_0(\text{Cl}) - \log(v^2\text{C}/4)]$  debería interpretarse como el  $-\log(w a_{\text{FcCl}})$ .

### Conclusiones 3

Los puntos enumerados anteriormente y la contrastación de valores de alta precisión encontrados en la literatura (cf. Hamer (1972)) con los obtenidos experimentalmente permiten concluir que la función en cuestión es demasiado negativa, si se analiza la tendencia de las funciones  $-\log(w_{\text{MCl}})$ .

Esto lleva a concluir que la función  $R_0(\text{Cl})$  obtenida experimentalmente con el electrodo de pasta de carbono y el método descrito en este trabajo no puede identificarse con  $w_{\text{pCl}}$  para las disoluciones estudiadas.

Sin embargo, esto no debe tomarse como una refutación de la hipótesis de Strehlow, porque el comportamiento inesperado del sistema puede ser debido a un problema en la interpretación del potencial del electrodo de mercurio por los fenómenos de dismutación del  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$  y el procedimiento de fabricación del electrodo de calomel *in situ*.

Esto demuestra que los resultados experimentales deben ser analizados con mucha cautela cuando se utilizan hipótesis extratermodinámicas, antes de aceptar una función experimental como un estimador de una propiedad iónica.

El análisis teórico desarrollado en el capítulo 2 del presente trabajo demuestra que la ley de Zdanovskii y la teoría de hidratación de Robinson y Stokes, en sus respectivas presentaciones clásica y iónica, son un auxiliar muy valioso para la evaluación de funciones experimentales como posibles estimadores de propiedades iónicas.



## 6.2.- Proyecciones.

De lo anterior se deduce que falta información experimental para evaluar el método voltamperométrico con electrodo de pasta de carbono para establecer funciones termodinámicas de transferencia de disolvente, lo que lleva a proponer las siguientes proyecciones:

- Es necesario realizar un estudio electroquímico, sistemático y completo del ferroceno y sus derivados en el electrodo de pasta de carbono conductor para esclarecer si los valores de  $\Delta E$  obtenidos pueden realmente identificarse con valores de  $wE_{FC}^0$ , cuando se utilizan disoluciones acuosas concentradas de electrolitos del tipo  $MCl_m$  como aglutinante.
- Es necesario confirmar si el equilibrio electroquímico representativo sobre el electrodo de mercurio en estos medios acuosos concentrados de electrolitos del tipo  $MCl_m$  es el de calomel o no, para afirmar o modificar la interpretación

APÉNDICES..... 101

CONTENIDO

Apéndice A. - Algunas propiedades fisicoquímicas de interés para las disoluciones acuosas concentradas en electrolitos del tipo  $\text{MCl}_m$ ..... 103

A. 1. - Nomenclatura..... 103

A. 2. - Ecuaciones de interés..... 103

A. 3. - Tablas de algunas propiedades fisicoquímicas para las disoluciones preparadas..... 103

A. 4. - Tablas de algunas propiedades fisicoquímicas para disoluciones acuosas concentradas de algunos electrolitos del tipo  $\text{MCl}$ ..... 106

Apéndice B. - Algunas reflexiones sobre la teoría de hidratación de Robinson y Stokes..... 106

B. 1. - Hidratación de electrolitos..... 106

B. 2. - Hidratación de iones..... 107

B. 3. -  $\mu_{\text{Cl}}$  obtenida tomando como referencia al ion  $\text{Cs}^+$ ..... 108

B. 4. - Comparación de  $\mu_{\text{Cl}}$  referida al  $\text{Cs}^+$  con la referida al  $\text{Fc}^+$  (tomada de este trabajo)..... 110

Apéndice C. - Interpretación preliminar de  $R_0(\text{Cl})$  si el equilibrio electroquímico representativo sobre el electrodo de mercurio es el de  $\text{HgCl}_4^{2-}/\text{Hg}(1)$ ..... 111

C. 1. - Suponiendo que se cumple la hipótesis de Strehlow..... 112

C. 2. - Suponiendo que la hipótesis de Strehlow no es válida..... 112

C. 3. - Comentarios..... 113

*continúa en la siguiente página*

APÉNDICES.

CONTENIDO (continuación).

Apéndice D. - Electroquímica descriptiva del ferroceno y algunos de sus derivados en el electrodo de pasta de carbono conductor y disoluciones acuosas concentradas en electrolitos del tipo NClm.....114

D.1. - Voltamperogramas base de disoluciones acuosas concentradas en NClm en electrodo de pasta de carbono conductor referidos al electrodo de calomel *in situ*..114

D.2. - Voltamperogramas del ferroceno y algunos de sus derivados simétricos disustituidos en el electrodo de pasta de carbono conductor referidos al electrodo de calomel *in situ* para disoluciones acuosas concentradas en NClm.....117

D.3. - Algunas hipótesis del comportamiento electroquímico de electrolitos acuosos concentrados del tipo NClm y del ferroceno y algunos de sus derivados simétricos disustituidos en el electrodo de pasta de carbono conductor.....123

Apéndice E. - Reactivos y equipo utilizado.....129

E.1. - Reactivos.....129

E.2. - Equipo.....129

### Apéndices 3

#### Apéndice A.- Algunas propiedades fisicoquímicas de interés de las disoluciones acuosas concentradas en electrolitos del tipo $\text{HCl}_m$ .

##### A.1.- Nomenclatura.

La nomenclatura utilizada en este apéndice A es:

$a_w$	.- actividad del agua
$C$	.- concentración molar total del electrolito anhidro (mol/l)
$C_w$	.- concentración de agua total (g/l)
$d_0$	.- densidad del disolvente (g/ml)
$\varphi$	.- coeficiente osmótico de la disolución
$Y_{el}$	.- coeficiente de actividad de concentración del electrolito (escala molar)
$m/d$	.- concentración molar total del electrolito anhidro (mol/Kg <sub>w</sub> )
$n_w$	.- número de moles de agua total
$n_{el}$	.- número de moles del electrolito total
$Y_{el}$	.- coeficiente de actividad de concentración del electrolito (escala molar)
$\nu$	.- coeficiente estequiométrico del electrolito

##### A.2.- Ecuaciones de interés.

$$Y_{el} = 1000Y_{el}d_0/C_w \quad \text{RA.1}$$

$$\ln(a_w) = -\nu m/d\varphi/55.509 \quad \text{RA.2}$$

$$n_w/n_{el} = C_w/18.015C \quad \text{RA.3}$$

$$m/d = 1000C/C_w \quad \text{RA.4}$$

A.3.- Tablas de algunas propiedades fisicoquímicas para las disoluciones preparadas. (Datos tomados de Weast (1974), Hamer (1972) y Staples (1977).

Tabla TA.1.- Propiedades de las disoluciones de HCl preparadas.

C	m/d	$C_w$	$\varphi$	$Y_{el}$	$a_w$
0.975	0.995	979.9	1.036	0.180	0.964
1.982	2.064	960.4	1.196	1.026	0.95
3.175	3.389	936.8	1.404	1.466	0.842
4.098	4.464	918.1	1.590	2.016	0.774

Apéndice 4

Tabla TA.2.- Propiedades de las disoluciones de NaCl preparadas.

C	mid	C <sub>w</sub>	φ	Yel	a <sub>w</sub>
1.032	1.054	979.5	0.938	0.657	0.965
2.029	2.115	959.5	0.990	0.674	0.927
3.056	3.259	937.6	1.064	0.730	0.883
4.153	4.548	913.1	1.156	0.830	0.827

Tabla TA.3.- Propiedades de las disoluciones de NH<sub>4</sub>Cl preparadas.

C	mid	C <sub>w</sub>	φ	Yel	a <sub>w</sub>
1.044	1.088	959.4	0.897	0.599	0.965
2.121	2.310	918.1	0.914	0.565	0.927
3.127	3.560	878.4	0.936	0.560	0.887
3.950	4.673	845.3	0.956	0.562	0.851

Tabla TA.4.- Propiedades de las disoluciones de CaCl<sub>2</sub> preparadas.

C	mid	C <sub>w</sub>	φ	Yel	a <sub>w</sub>
0.518	0.525	986.9	0.918	0.445	0.974
0.976	1.001	975.1	1.045	0.496	0.945
1.526	1.590	959.8	1.228	0.635	0.900
1.999	2.114	945.8	1.416	0.824	0.851

Apéndices 5

A.4.- Tablas de algunas propiedades fisicoquímicas para disoluciones acuosas concentradas de algunos electrolitos del tipo MCl. (Datos tomados de Hamer (1972)).

Tabla TA.5.- Propiedades de disoluciones acuosas de LiCl.

mid	$\varphi$	$\gamma_{el}$	$a_w$
0.200	0.940	0.756	0.993
0.500	0.964	0.739	0.983
1.000	1.020	0.775	0.984
2.000	1.145	0.924	0.921
3.000	1.284	1.157	0.870
4.000	1.441	1.499	0.812

Tabla TA.6.- Propiedades de disoluciones acuosas de RbCl.

mid	$\varphi$	$\gamma_{el}$	$a_w$
0.200	0.907	0.707	0.993
0.500	0.891	0.633	0.984
1.000	0.886	0.583	0.969
2.000	0.896	0.546	0.937
3.000	0.916	0.536	0.906
4.000	0.940	0.537	0.873

Tabla TA.7.- Propiedades de disoluciones acuosas de CsCl.

mid	$\varphi$	$\gamma_{el}$	$a_w$
0.200	0.897	0.691	0.994
0.500	0.873	0.607	0.984
1.000	0.861	0.546	0.969
2.000	0.862	0.496	0.940
3.000	0.877	0.478	0.910
4.000	0.899	0.473	0.878

## Apéndices 6

### Apéndice B.- Algunas reflexiones sobre la teoría de hidratación de Robinson y Stokes.

Por la importancia que en este trabajo tiene lo concerniente a la teoría de hidratación de Robinson y Stokes (1948) se considera necesario resumir los aspectos más relevantes de esta teoría en este apéndice, con el fin de que el lector poco familiarizado adquiera un criterio general sobre el desarrollo de la discusión dada en el capítulo 5.

#### B.1.- Hidratación de electrolitos.

El trabajo más clásico de Robinson y Stokes en este renglón tiene ya prácticamente cuarenta años de existencia y considera dos hipótesis, que pueden enunciarse como sigue (cf. Bates *et al* (1970)):

- \* La expresión de Debye-Hückel es correcta para el coeficiente de actividad (en escala de fracción molar) de los iones solvatados.
- \* El agua unida a los iones de un electrolito ya no forma parte del disolvente.

Con estas hipótesis, la definición de la molalidad efectiva ( $m_d'$ ) dada por la ecuación RB.1

$$m_d' = m_d / (1 - 0.018 b_{e1} m_d) \quad \text{RB.1,}$$

y la integración de la ecuación de Gibbs-Duhem, modificada para soluto hidratado y agua libre, según la ecuación RB.2

$$d(\ln a_{e1}') = -(55.509/m_d') d(\ln a_w) \quad \text{RB.2,}$$

puede obtenerse la ecuación

$$\ln(\gamma_{e1}) = \ln(f_{D-H}) - (b_{e1}/\nu) \ln(a_w) - \ln(1 - 0.018(b_{e1} - \nu)m_d) \quad \text{RB.3,}$$

siendo  $f_{D-H}$

$\gamma_{e1}$   
 $a_w$   
 $a_{e1}'$   
 $b_{e1}$

la contribución electrostática expresada como coeficiente de actividad del electrolito según la teoría de Debye-Hückel en escala de fracción molar,  
el coeficiente de actividad del electrolito en escala molar,  
la actividad del agua,  
la actividad del soluto hidratado y  
el número de hidratación o número de moles de agua enlazada por mol de electrolito anhidro.

## Apéndices 7

Por supuesto, el coeficiente  $f_{D-H}$  cumple con la expresión

$$\ln(f_{D-H}) = -0.5092 \sqrt{I} z_{\pm}^2 / (1 + 0.3286 a \sqrt{I}) \quad \text{RB.4}$$

(siendo  $a$  el parámetro de distancia de acercamiento máximo de la teoría de Debye-Hückel).

Cabe aclarar que para que la ecuación RB.3 sea válida se ha supuesto que  $h_{e1}$  no cambia con la concentración del electrolito.

El intervalo de validez de esta ecuación es variable, ya que depende de la naturaleza del electrolito, pero puede ir de 0.0 a 3.0 en molaridad (para HCl) o de 0.0 a 6.0 (para CsCl). (Cf. Bates *et al* (1970)).

### B.2.- Hidratación de iones.

En 1948 Robinson y Stokes obtuvieron números de hidratación de electrolitos sin preocuparse por explicar en que proporción ese número se distribuye entre cationes y aniones.

En 1970 Bates, Staples y Robinson extienden la teoría para iones, desglosando la actividad del electrolito en una suma de contribuciones iónicas dentro de la ecuación de Gibbs-Duhem. Sin embargo, para poder reducir las ecuaciones de coeficiente de actividad de cada ion es necesario tomar a un ion de referencia para el que se cumpla que su número de hidratación sea igual a cero, para que la igualdad RB.5 sea válida.

$$a^{\text{ion ref}} = a^{\text{ion ref}} \quad \text{RB.5.}$$

Bates *et al* (1970) determinan los coeficientes de actividad de varios iones, en diferentes disoluciones acuosas binarias, aceptando como ion de referencia al  $\text{Cl}^-$  y como electrolito de referencia al CsCl de manera que

$$h_{\text{Cl}^-} = h_{\text{CsCl}} = 0 \quad \text{RB.6.}$$

por medio de las ecuaciones

$$w_{\text{PM}} = - \sum_i \log(a_{\text{MCl}}) + \sum_i h_{\text{MCl}} \log(a_{\text{M}}) \quad \text{RB.7}$$

y

$$w_{\text{PCl}} = - \sum_i \log(a_{\text{MCl}}) - \sum_i h_{\text{MCl}} \log(a_{\text{M}}) \quad \text{RB.8.}$$

para electrolitos del tipo HCl.



## Apéndice 6

Por otra parte, para electrolitos del tipo  $KCl_2$  las ecuaciones utilizadas son

$$w_{pH} = -2 \log(w_{HCl_2} m_{id}) + k h_{CsCl} \log(a_w) - \log(1 + 0.018(3 - h_{CsCl}) m_{id}) \quad RB.9$$

y

$$w_{pCl} = -k \log(w_{HCl_2} m_{id}) - k h_{CsCl} \log(a_w) + \log(1 + 0.018(3 - h_{CsCl}) m_{id}) \quad RB.10$$

Algunos valores de  $w_{pCl}$  y  $w_{pH}$  calculados con estas ecuaciones se muestran en la tabla T5.5 y gráficas de estas propiedades contra  $a_w$  se presentan en las figuras F5.14 y F5.15, etiquetadas con la leyenda (BSR).

### B.3.- $w_{pCl}$ tomando como referencia al $Cs^+$ .

La gran mayoría de las hipótesis extratermodinámicas utilizadas para estimar coeficientes de actividad de iones en disolventes no acuosos involucran cationes y no aniones.

Bates, Staples y Robinson toman como ion de referencia al anión  $Cl^-$  por su gran tamaño, baja densidad de carga superficial y alta polarizabilidad, considerando además la estimación de Glueckauf (1955) de que  $h_{Cl^-} = 0.9$ .

¿Qué ocurre si en la teoría de hidratación se toma como referencia a un catión de los considerados en las hipótesis extratermodinámicas?

Supóngase que  $h_{Cs^+} = 0$  y  $h_{Cl^-} = h_{CsCl} = 1$ .

Para una disolución acuosa de  $CsCl$ , según la ecuación de Gibbs-Duhem

$$-(55.509/m_{id}) d(\ln(a_w)) = d(\ln(w_{Cs^+})) + d(\ln(w_{Cl^-})) \quad RB.11$$

se puede deducir que

$$-(55.509/m_{id}) d(\ln(a_w)) = -(55.509/m_{id}) d(\ln(a_w)) + h_{CsCl} d(\ln(a_w)) = d(\ln(w_{Cs^+})) + d(\ln(w_{Cl^-})) \quad RB.12$$

Como se ha supuesto que  $h_{Cs^+} = 0$

$$d(\ln(w_{Cs^+})) + d(\ln(w_{Cl^-})) = d(\ln(w_{Cs^+})) + d(\ln(w_{Cl^-})) - h_{CsCl} d(\ln(a_w)) \quad RB.13$$

Apéndices 9

Y como en la teoría de hidratación

$$\ln(w'_{Cl}) = \ln(f_{D-H}) - \ln(1+0.018 \text{ mld}') \quad \text{RB.14}$$

y también

$$\ln(w'_{CaCl}) = \ln(f_{D-H}) - (h_{CaCl}/2) \ln(a_w) - \ln(1+0.018(2-h_{CaCl}) \text{ mld}') \quad \text{RB.15}$$

entonces

$$w_{PCs} = - \{ \log(w'_{CaCl}) - \{ h_{CaCl} \log(a_w) \} \quad \text{RB.16}$$

y

$$w_{PCl} = - \{ \log(w'_{CaCl}) + \{ h_{CaCl} \log(a_w) \} \quad \text{RB.17,}$$

ecuaciones muy similares a RB.7 y RB.8 salvo por el signo en el término del disolvente.

Por ello, se puede concluir que, al tomar un anión como referencia, los valores de  $w_{PCl}$  son más positivos que si se toma un catión, para la misma disolución.

En la tabla TB.1 se muestran los valores de  $w_{PCl}$  y  $w_{PCs}$  tomando el convenio de que  $h_{Ca+} = 0$  y  $h_{CaCl} = 1$ . Comparando estos valores con los de la tabla T5.5 se puede concluir que, en el intervalo de actividad de agua estudiado, las diferencias son mínimas al tomar al  $Cl^-$  o al  $Ca^{+}$  como referencia.

Tabla TB.1.- Valores de  $w_{PCl}$  y  $w_{PCs}$  por la teoría de hidratación de Robinson y Stokes (1948), extendida para iones por Bates, Staples y Robinson (1970) considerando  $h_{Ca+} = 0$  y  $h_{CaCl} = 1$ .

mld	$a_w$	$-\log(w'_{CaCl})$	$w_{PCl}$	$w_{PCs}$
0.5	0.984	1.036	0.514	0.522
1.0	0.969	0.526	0.256	0.270
2.0	0.940	0.007	-0.010	0.017
3.0	0.910	-0.313	-0.177	-0.136
4.0	0.878	-0.554	-0.305	-0.249
5.0	0.847	-0.750	-0.411	-0.339

**B.4.- Comparación de  $w_{pCl}$  referida al  $Cs^+$  con la referida al  $Fc^+$ .**

Ya que  $w_{pCl}$  es prácticamente el mismo referido al  $Cs^+$  que al  $Cl^-$  se observa prácticamente la misma desviación que se discute en el capítulo 5 de este trabajo cuando  $(R_{O}(Cl) - \log(v^2C/4))$  se identifica con  $-\log(w_{pFcCl})$ , de los resultados obtenidos en este trabajo.

Esto no es lógico ya que se espera que se obtengan funciones similares para el  $CsCl$  y el  $FcCl$  pues

$$h_{Cs^+} = h_{Fc^+} = 0 \text{ Y } h_{CsCl} = h_{FcCl} \quad \text{RB.18,}$$

por lo que debe pensarse en un error en la interpretación realizada con la ecuación R5.22; lo que confirma el estudio anterior.

Apéndice C.- Interpretación preliminar de  $E_0(\text{Cl})$  si el equilibrio electroquímico representativo sobre el electrodo de mercurio es el de  $\text{HgCl}_4^{2-}/\text{Hg(l)}$ .

Ya que en los capítulos 4 y 5 de este trabajo se ha hecho sentir la preocupación de que el equilibrio electroquímico representativo pueda cambiar de



a



para algún valor de concentración molar C en alguno de los electrolitos del tipo  $\text{MCl}_m$  y por las condiciones de concentración molar del mercurio ( $C_{\text{Hg}}$ ).

Es claro que si sobre el electrodo de mercurio el equilibrio electroquímico representativo es el EC.1,

$$E_{\text{Hg}} = E_{\text{HgCl}} = w^{\text{O}}_{\text{HgCl}} + \frac{2.303RT}{f} w_{\text{Cl}} \quad \text{RC.1,}$$

en tanto que si el equilibrio representativo es el EC.2

$$E_{\text{Hg}} = E_{\text{HgCl}_4} = w^{\text{O}}_{\text{HgCl}_4} + \frac{2.303RT}{2f} \log\left(\frac{w^{\text{O}}_{\text{HgCl}_4}}{w^4_{\text{Cl}}}\right) \quad \text{RC.2,}$$

siendo  $w^{\text{O}}_{\text{HgCl}_4}$  el potencial normal del sistema redox EC.2 referido al agua pura.

Asociando el término  $2.303RT/(2f \log(w^{\text{O}}_{\text{HgCl}_4}))$  en otro término  $w^{\text{O}'}_{\text{HgCl}_4}$  se tiene que

$$E_{\text{HgCl}_4} = w^{\text{O}'}_{\text{HgCl}_4} + \frac{2.303RT}{f} w_{\text{Cl}} \quad \text{RC.3,}$$

y entonces

$$\Delta E_{\text{Hg}} = E_{\text{HgCl}} - E_{\text{HgCl}_4} = w^{\text{O}}_{\text{HgCl}} - w^{\text{O}'}_{\text{HgCl}_4} - \frac{2.303RT}{f} w_{\text{Cl}} \quad \text{RC.4.}$$

Si  $w^{\text{O}'}_{\text{HgCl}_4}$  se puede considerar como constante en los medios estudiados se observa un error sistemático proporcional del electrodo de mercurio para valores de  $w_{\text{Cl}}$  menores al cambio del equilibrio electroquímico representativo de EC.1 a EC.2.

Apéndices 12

C.1.- Suponiendo que se cumple la hipótesis de Strehlow.

Como se asienta en la ecuación R4.1,

$$R_0(C1) = \frac{f(\Delta E + w^{E^0}Fc - w^{E^0}HgCl)}{2.303RT} = w_{PC1} \quad RC.5$$

si el equilibrio electroquímico representativo sobre el electrodo de mercurio es el EC.1.

Por analogía se puede definir

$$R_0^*(C1) = \frac{f(\Delta E + w^{E^0}Fc - w^{E^0}HgCl_4)}{2.303RT} = w_{PC1} \quad RC.6$$

si el equilibrio electroquímico representativo sobre el electrodo de mercurio es el EC.2.

Si se acepta que para  $C_{Hg} = 10^{-5}M \approx w^{E^0}HgCl_4$ , entonces  $w^{E^0}HgCl_4 \approx 0.285V$  (EEH) y

$$R_0^*(C1) = \frac{1}{2}R_0(C1) + 0.144V \quad RC.7$$

Esto hace que, si se considera válida la hipótesis de Strehlow  $R_0^*(C1)$  sea más congruente con los valores de  $w_{PC1}$  esperados que  $R_0(C1)$ .

C.2.- Suponiendo que la hipótesis de Strehlow no es válida.

Si el equilibrio electroquímico representativo sobre el electrodo de mercurio es el EC.2, entonces puede demostrarse que

$$\Delta E = w^{E^0}HgCl_4 - w^{E^0}Fc + \frac{2.303RT}{2f} \log\left(\frac{w^{E^0}HgCl_4}{w^{E^0}Cl^-}\right) + \frac{2.303RT}{f} \log\left(\frac{w^{E^0}Fc}{w^{E^0}Fc^+}\right) \quad RC.8$$

(Nótese la similitud de esta ecuación con la que se presenta en R5.15).

Un rearrreglo de la ecuación RC.7 con algunas aproximaciones lleva a

$$\Delta E = w^{E^0}HgCl_4 - w^{E^0}Fc + \frac{2.303RT}{2f} \log\left(\frac{w^{E^0}M + w^{E^0}HgCl_4 \approx C^3Hg}{w^{E^0}Cl^- - C^4 w^{E^0}Fc + w^{E^0}M + C^2Hg}\right) \quad RC.9$$

o bien

$$\Delta E = w^{E^0}HgCl_4 - w^{E^0}Fc + \frac{2.303RT}{2f} \log\left(\frac{w^{E^0}M_2HgCl_4}{w^{E^0}FcCl w^{E^0}Cl C^2Hg}\right) \quad RC.10$$

### Apéndices 13

para electrolitos del tipo HCl.

Para electrolitos del tipo HCl<sub>2</sub>, la ecuación RC.7 puede re-arreglarse para dar

$$s\Delta E = w^{\circ} \text{HgCl}_4 - w^{\circ} \text{Fc} + \frac{2.303RT}{2F} \log \left( \frac{w^{\circ} \text{H}_2 + w^{\circ} \text{HgCl}_4 = \frac{C^2 \text{Hg}}{C}}{w^{\circ} \text{Cl}^- \cdot C^4 w^{\circ} \text{Fc} + w^{\circ} \text{H}_2 + C \text{Hg}} \right) \quad \text{RC.11}$$

o bien

$$s\Delta E = w^{\circ} \text{HgCl}_4 - w^{\circ} \text{Fc} + \frac{2.303RT}{2F} \log \left( \frac{w^{\circ} \text{HgCl}_4 \cdot C}{w^{\circ} \text{FcCl} w^{\circ} \text{HCl}_2 \cdot C \text{Hg}} \right) \quad \text{RC.12}$$

Como se observa en las ecuaciones de la RC.8 a la RC.11, encontrar expresiones aproximadas (análogas a la RC.6) es en este caso más complejo, pues no es tan evidente proponer un estimador del valor de  $w^{\circ} \text{HgCl}_4$ .

#### C.3.- Comentarios.

El estudio preliminar aquí presentado desgraciadamente no puede ser ampliado ya que las ecuaciones tienen dos incógnitas, que son  $w^{\circ} \text{HgCl}_4$  y  $w^{\circ} \text{Cl}^-$ .

Con la información experimental y los resultados recopilados de la literatura no es posible estimar adecuadamente la actividad del ion tetracloromercurato (II) o de algunos de sus electrolitos.

Es por ello que para demostrar cuál es el equilibrio electroquímico representativo sobre el electrodo de mercurio debe diseñarse una serie de experimentos que permitan realizar esta discriminación.

Sin embargo, la ecuación RC.6 permite sugerir que hay ciertos elementos para esperar que efectivamente, en las condiciones de C y C<sub>Hg</sub> de este trabajo, es de esperar el cambio de equilibrio electroquímico de EC.1 a EC.2 a partir de algún valor de C para los electrolitos acuosos concentrados en HClm.

## Apéndices 14

### Apéndice D.- Electroquímica descriptiva del ferroceno y algunos de sus derivados en el electrodo de pasta de carbono conductor y disoluciones acuosas concentradas en electrolitos del tipo $\text{MCl}_m$ .

En este apéndice se presenta la electroquímica descriptiva del ferroceno y algunos de sus derivados en el electrodo de pasta de carbono conductor con aglutinante constituido por las disoluciones acuosas concentradas en electrolitos del tipo  $\text{MCl}_m$  que se estudiaron en este trabajo.

Como debe recordarse, desde un principio se pensó en utilizar la voltamperometría de barrido triangular sobre el electrodo de pasta de carbono conductor como una herramienta de estudio de las disoluciones acuosas concentradas. Sin embargo, durante el desarrollo de la parte experimental, se observó un comportamiento electroquímico interesante y peculiar de este electrodo en los sistemas estudiados, tanto en ausencia como en presencia del Fc y sus derivados.

Desgraciadamente el trabajo experimental no es suficiente desde el punto de vista electroquímico para comprender y caracterizar la electroquímica de estos sistemas.

Por lo tanto se decidió reunir aquí los aspectos observados que se consideran de mayor relevancia en una forma descriptiva, para finalmente discutir algunas posibilidades que podrían explicar estos experimentos y sugerir algunas líneas de investigación subsecuente.

#### D.1.- Voltamperogramas base de disoluciones acuosas concentradas en $\text{MCl}_m$ en electrodo de pasta de carbono conductor referidos al electrodo de calomel *in situ*.

En las figuras FD.1 y FD.2 se muestran dos voltamperogramas típicos para barridos triangulares del electrodo de pasta de carbono con aglutinante constituido por disoluciones acuosas concentradas de electrolitos del tipo  $\text{MCl}_m$ , comenzando en 0,000 V respecto del electrodo de calomel *in situ* y en la dirección anódica.

En ambas se muestran los primeros barridos de potencial. Los primeros tres barridos se detuvieron a un potencial máximo anterior al potencial de oxidación del muro. Los otros barridos se dejaron continuar hasta un potencial máximo de 1,200 V respecto del electrodo de calomel *in situ*.

Como se observa, mientras el potencial máximo del barrido triangular se mantiene por debajo del potencial de oxidación del muro el intervalo de trabajo se encuentra prácticamente limpio.

Cuando se deja que el potencial aumente hasta alcanzar los procesos de oxidación del muro, aparecen dos picos: uno de oxidación y otro de reducción, aparentemente conjugados.

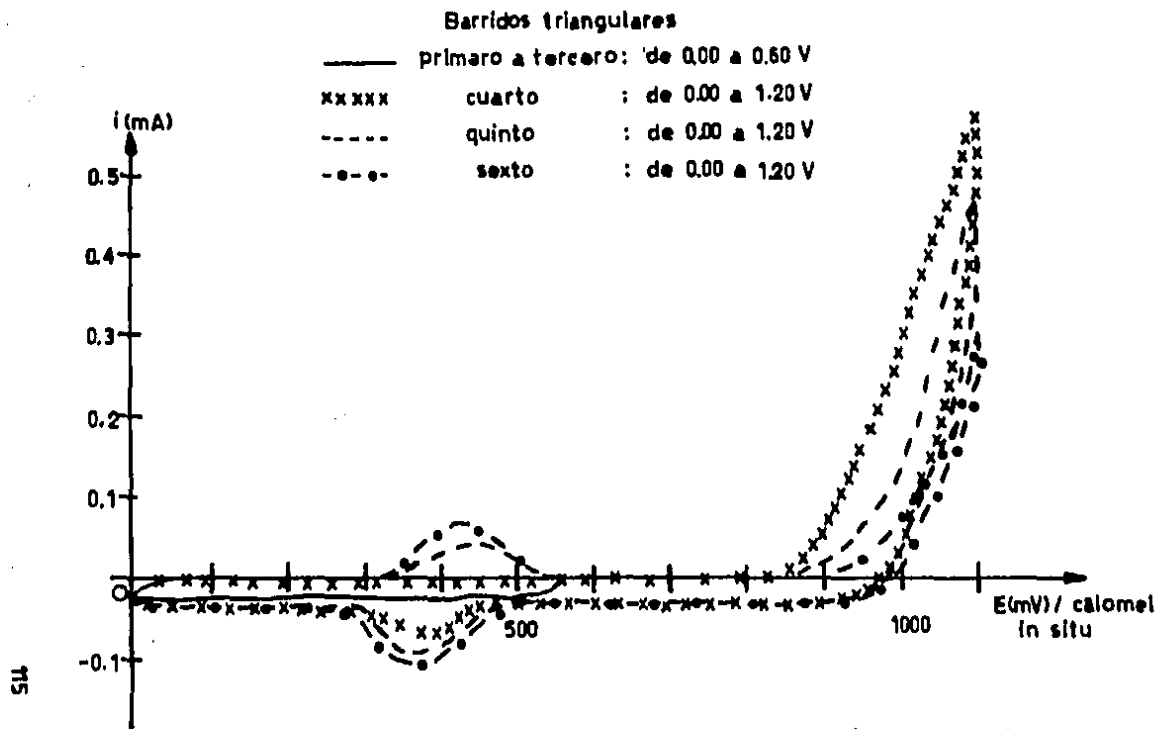
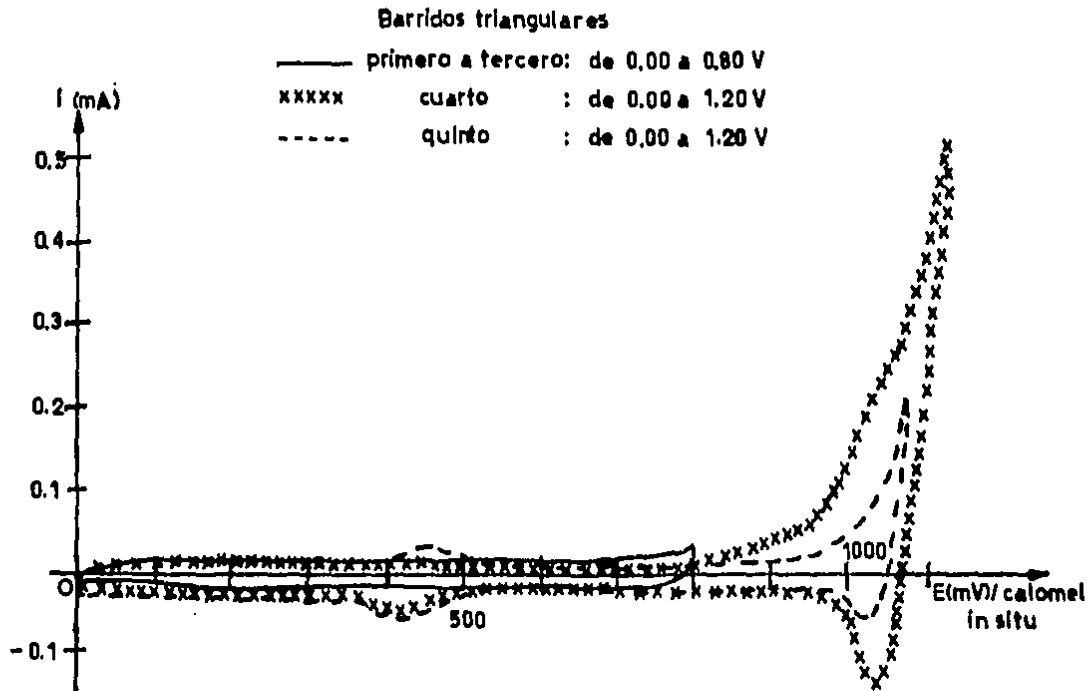


Figura FD.1.- Curvas  $i-E$  en  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1.00M por voltamperometría de barrido triangular sobre electrodo de pasta de carbono conductor. Montaje de tres electrodos (indicador: pasta de carbono, referencia: calomel in situ, auxiliar: carbón vítreo, velocidad de barrido: 10mVs).





116

Figura FD. 2.- Curvas  $i-E$  en  $\text{CaCl}_2$  0.98 M por voltamperometría de barrido triangular sobre electrodo de pasta de carbono conductor. Montaje de tres electrodos (indicador: pasta de carbono, referencia: calomel in situ, auxiliar: carbón vítreo, velocidad de barrido: 1.0 mV/s).

## Apéndices 17

Lo más relevante es que la posición de estos picos se encuentra dentro de la zona que antes sólo mostraba corriente residual. Además, ambos picos van aumentando conforme se deja que los procesos del muro de oxidación se vayan acumulando, en tanto que la señal del muro se va amortiguando. Esto asocia claramente el origen de estos picos con los procesos electroquímicos del muro de oxidación.

También cabe señalar que cuando el aglutinante está constituido por disoluciones acuosas de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  no se observa el pico de reducción conjugado al muro de oxidación, el cual sí se observa para aglutinantes que contienen  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$  y  $\text{CaCl}_2$  en vez de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , por lo que la desaparición de este pico de reducción parece estar relacionada con el ion amonio.

Afortunadamente la región en que el ferroceno muestra los procesos electroquímicos de interés la influencia de los efectos anteriormente descritos es despreciable.

**D.2.- Voltamperogramas del ferroceno y algunos de sus derivados simétricos disustituídos en el electrodo de pasta de carbono conductor referidos al electrodo de calomel *in situ* para disoluciones acuosas concentradas en  $\text{MCl}_n$ .**

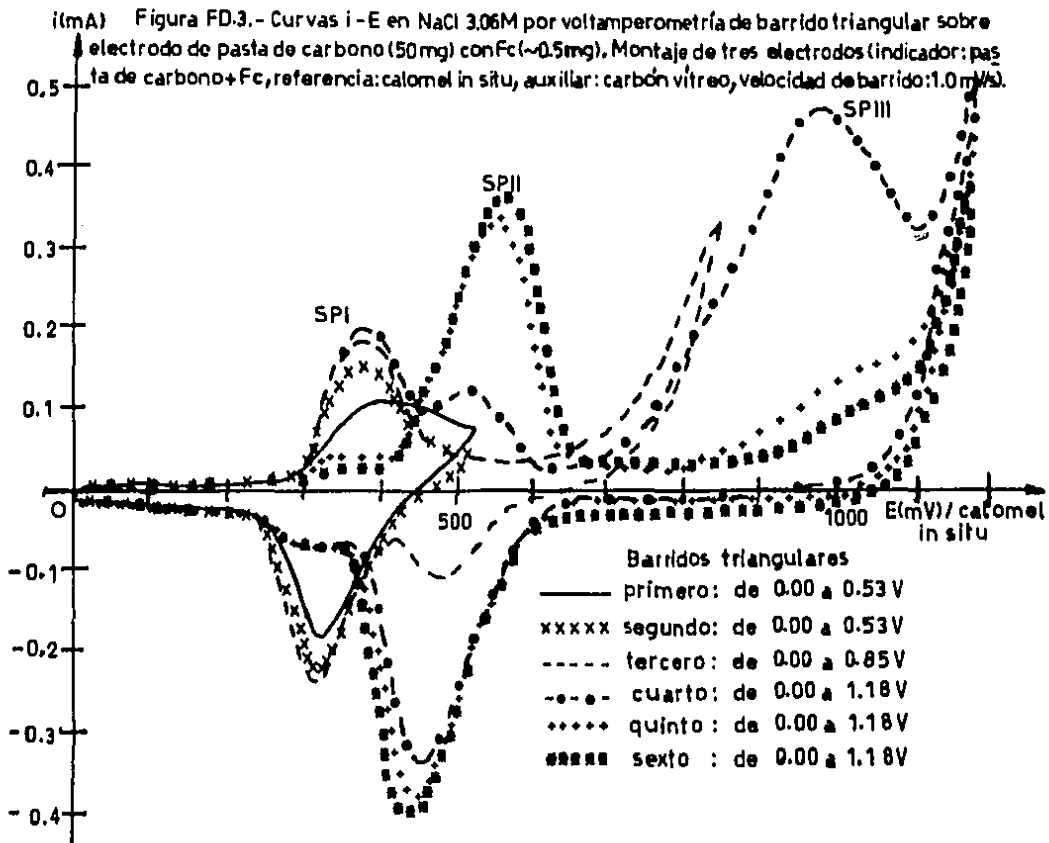
Si el comportamiento del aglutinante resulta peculiar para los procesos electroquímicos del electrodo de pasta de carbono conductor, el comportamiento del ferroceno y sus derivados aún lo es más.

### De la electroquímica del ferroceno en el electrodo de pasta de carbono conductor.

Para poder obtener la función de Strehlow, a todas las disoluciones concentradas estudiadas se les practicó el estudio voltamperométrico a electrodos de pasta de carbono con aglutinante constituido por la disolución electrolítica en cuestión y con Fc en cantidades menores o iguales a 0.5 mg.

En la figura FD.3 se muestra el voltamperograma del Fc sobre electrodo de pasta de carbono conductor con aglutinante constituido por una disolución acuosa de  $\text{NaCl}$  en concentración 3.06 mol/l, a título de ejemplo.

En este voltamperograma se observan tres tipos de señal en el intervalo estudiado (el programa de los barridos de potencial triangular seguido se marca sobre la figura).



## Apéndices 19

El sistema de picos marcado como SPI corresponde al sistema redox del tipo



este sistema de picos es el que se utilizó para obtener la función  $R_0(C)$  en cada medio.

El sistema de picos marcado como SPII sobre esa misma figura también parece corresponder a un sistema de picos conjugado. Sin embargo, el pico de oxidación marcado como SPIII, y que aparentemente no tiene conjugado en reducción podría tener como conjugado al pico de reducción del sistema SPII. El programa de barridos triangulares utilizado no permite saber a ciencia cierta cual es la relación de picos conjugados en los sistemas SPII y SPIII.

Es necesario señalar todavía algo más en cuanto al comportamiento electroquímico observado. La primera vez que aparece la señal SPIII es muy intensa pero, al invertir el barrido de potencial se observa la aparición del pico de reducción de la señal SPII, en tanto que el pico de reducción del sistema SPI se ve disminuido. Al invertir nuevamente el sentido del barrido de potencial, el pico de oxidación del sistema SPI se ve disminuido en la misma proporción que su pico de reducción conjugado, viéndose aparecer ahora un pico de oxidación correspondiente a la señal SPII y, muy notablemente, el pico de oxidación etiquetado como SPIII se ve aparecer nuevamente pero mucho menos intenso que en el barrido anterior. Para una serie de ciclos del programa de barrido de potencial que abarca toda la zona que comprende las tres señales se observa el amortiguamiento de las señales SPI y SPIII y la intensificación de la señal SPII. Este amortiguamiento e intensificación se ven favorecidos si el potencial se deja alcanzar los procesos del muro de oxidación, cuya señal también se va amortiguando en los barridos subsiguientes.

Los sistemas SPII y SPIII corresponden a señales que no se esperaba obtener y que no se encontraron en la literatura química consultada y resultó difícil establecer la existencia del pico SPIII.

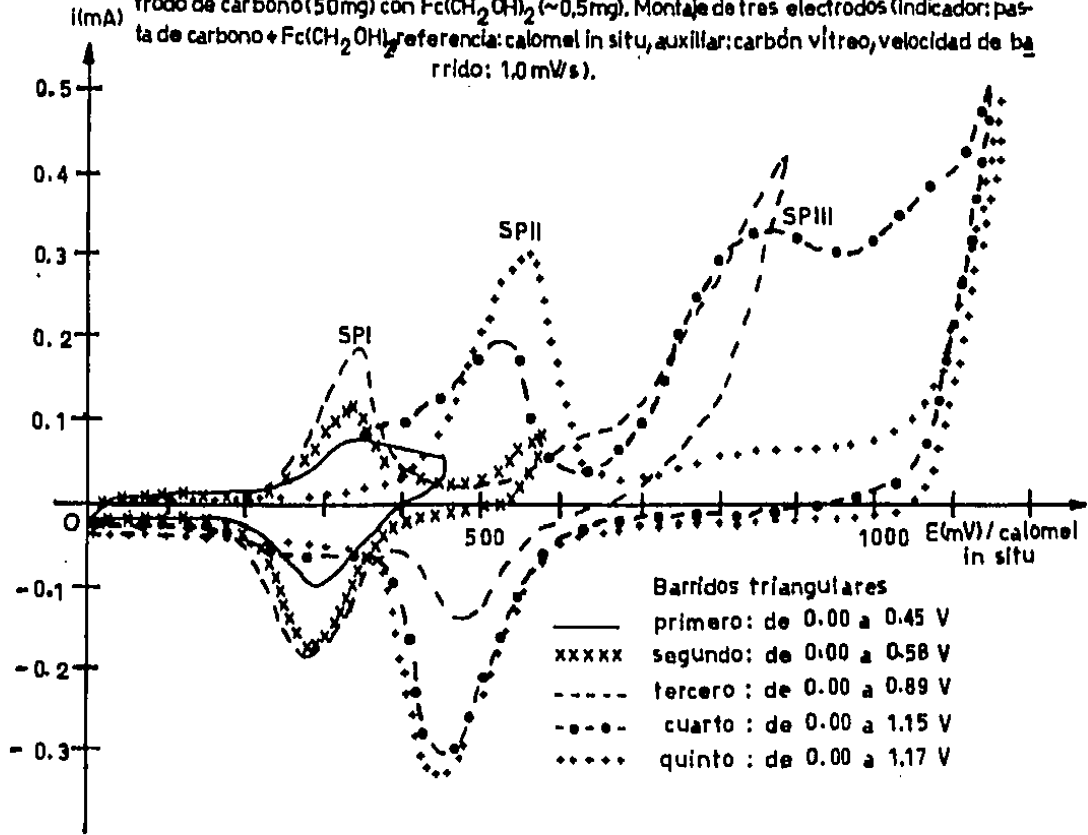
El comportamiento del Fc resultó similar en todos los medios estudiados.

### De la electroquímica de algunos derivados simétricos disustituidos del ferroceno en el electrodo de pasta de carbono conductor.

Para estudiar las funciones análogas de Strehlow se realizó un estudio voltamperométrico similar al del ferroceno descrito en párrafos anteriores, pero sustituyendo cada vez al ferroceno por uno de sus derivados simétricos disustituidos del tipo  $X_2Fc$ .

Las fórmulas estructurales y condensadas de los derivados estudiados se han mostrado ya en la figura F3.1.

Figura FDA.- Curvas i-E en NaCl 3,06M por voltamperometría de barrido triangular sobre electrodo de carbono (50mg) con  $\text{Fc}(\text{CH}_2\text{OH})_2$  (~0,5mg). Montaje de tres electrodos (indicador: pasta de carbono +  $\text{Fc}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ , referencia: calomel in situ, auxiliar: carbón vítreo, velocidad de barrido: 1,0 mV/s).



Apéndices 21

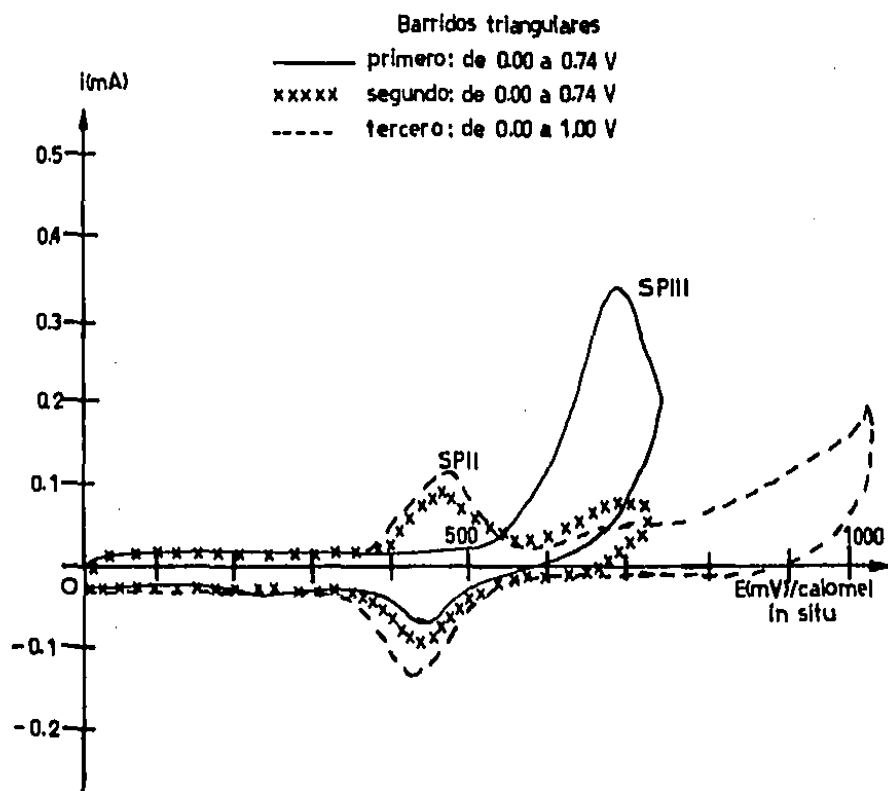


Figura FD.5.- Curvas i-E en  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2.12M por voltamperometría de barrido triangular sobre electrodo de pasta de carbono (50mg) con  $\text{Fc}(\text{Ac})_2$  ( $\sim 0.20\text{mg}$ ). Montaje de tres electrodos (indicador: pasta de carbono +  $\text{Fc}(\text{Ac})_2$ , referencia: calomel in situ, auxiliar: carbón vítreo, velocidad de barrido: 1.0 mV/s).

Apéndices 22

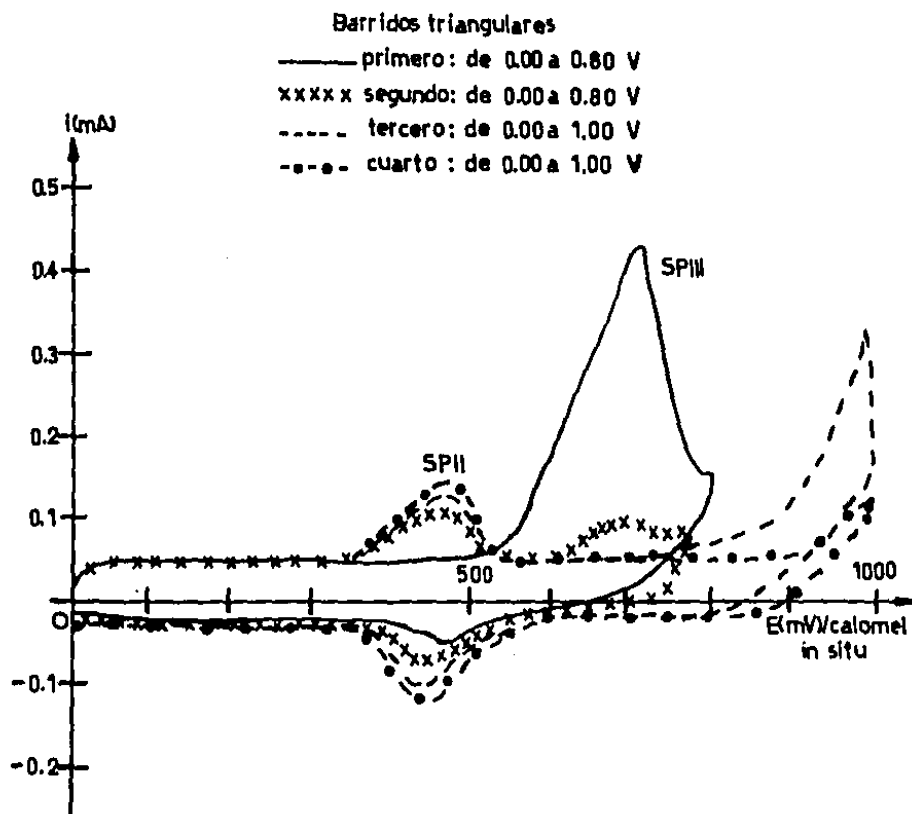


Figura FD.6.- Curvas  $i-E$  en  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2.12M por voltamperometría de barrido triangular sobre electrodo de pasta de carbono (50mg) con  $\text{Fc}(\text{COOCH}_3)_2$  ( $\sim 0.20\text{mg}$ ). Montaje de tres electrodos (indicador: pasta de carbono +  $\text{Fc}(\text{COOCH}_3)_2$ , referencia: calomet in situ, auxiliar: carbón vítreo, velocidad de barrido:  $10\text{mV/s}$ )

## Apéndices 23

En principio, los tres derivados del ferroceno  $\text{Fc}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ ,  $\text{FcAc}_2$  y  $\text{Fc}(\text{COOCH}_3)_2$  deberían ser estudiados en todos los medios; sin embargo, se observó al estudiar sólo algunos de ellos que no todos los derivados siguen el mismo comportamiento observado para el Fc.

Como ejemplo del comportamiento del  $\text{Fc}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ , en la figura FD.4 se muestra su voltamperograma sobre electrodo de pasta de carbono con  $\text{NaCl}$  acuoso 3.06 mol/l como aglutinante. De igual forma, en las figuras FD.5 y FD.6 se presentan los voltamperogramas respectivos de los derivados  $\text{FcAc}_2$  y  $\text{Fc}(\text{COOCH}_3)_2$  con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  acuoso de concentración 2.42 mol/l. (El programa de barrido de potencial triangular seguido en cada caso se muestra sobre la figura correspondiente).

Las figuras FD.4 a FD.6 muestran que sólo el derivado  $\text{Fc}(\text{CH}_2\text{OH})_2$  tiene un comportamiento electroquímico similar al del Fc. Los derivados  $\text{FcAc}_2$  y  $\text{Fc}(\text{COOCH}_3)_2$  muestran una diferencia sustancial ya que sus voltamperogramas no presentan la existencia del SPI.

Como sólo el sistema SPI puede servir para determinar experimentalmente las funciones  $\chi_{R_0}(\text{Cl})$ , porque corresponde a los sistemas redox del tipo



solamente se pudo efectuar el estudio comparativo entre  $R_0(\text{Cl})$  y  $\chi_{R_0}(\text{Cl})$  para el Fc y su derivado  $\text{Fc}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ .

**D.3.- Algunas hipótesis del comportamiento electroquímico de electrolitos acuosos concentrados del tipo  $\text{MCl}_m$  y del ferroceno y algunos de sus derivados simétricos disustituídos en el electrodo de pasta de carbono conductor.**

Como se puede observar en la sección anterior, el comportamiento electroquímico de estos sistemas no es fácil de explicar y, como el trabajo experimental fue enfocado hacia la determinación de la función de Strehlow y sus análogas, la información reunida no basta para elucidar los mecanismos del comportamiento electroquímico observado.

Por lo tanto, a continuación sólo se darán algunas ideas que pueden ser útiles para diseñar un estudio electroquímico sistemático del Fc y sus derivados en electrodo de pasta de carbono conductor con aglutinante constituido por disoluciones acuosas concentradas de electrolitos del tipo  $\text{MCl}_m$ .

### Del electrodo en ausencia de Fc o de sus derivados.

En el intervalo de barrido de potencial utilizado, en ausencia de Fc o de sus derivados, sólo se observa en primer término el muro de oxidación. Lo interesante es que exista un sistema de picos aparentemente relacionado con el muro de oxidación en los barridos triangulares subsecuentes.



## Apéndices 24

Es posible que ese muro de oxidación sea debido a la reacción electroquímica de oxidación del ion  $\text{Cl}^-$  presente en el aglutinante a  $\text{Cl}_2$  gaseoso, ya que se observa que al ir a potenciales muy positivos el volumen de la pasta crece y que puede fracturarse, lo que es consistente con la producción de un gas.

También los mecanismos propuestos para la oxidación del ion  $\text{Cl}^-$  en otros sistemas, con intermediarios adsorbidos (cf. Janssen (1983)), podría explicar la aparición de picos en oxidación y reducción relacionados con el muro, aun en zonas de potencial en donde anteriormente no se observa la aparición de procesos faradaicos.

Sin embargo, ésta no es la única explicación posible, ya que la evolución anódica de gases puede ser dada por la oxidación del agua o del carbono presentes en la pasta. Además, la aparición de los picos anódico y catódico observables sólo después de haber tenido lugar los procesos de oxidación correspondientes al muro no sólo pueden explicarse por la presencia de procesos de adsorción, sino también por procesos de "activación" del electrodo relacionados con el paso de una corriente previa.

Es por ello que se sugiere estudiar los picos observados con programas de barrido de potencial comprendidos dentro del intervalo aquí estudiado, para integrar las áreas anódica y catódica y entonces establecer las correlaciones pertinentes entre los picos de oxidación y reducción.

Por otra parte, también se sugiere establecer estudios cinéticos, mediante las dependencias de la intensidad de los picos con la velocidad de barrido de potencial a las diferentes concentraciones del electrolito en los medios estudiados, del potencial de los picos con la concentración del electrolito, etc.

### Del electrodo en presencia del Fc y sus derivados.

La figura FD.7 presenta un resumen esquematizado del comportamiento electroquímico del Fc y sus derivados en el electrodo de pasta de carbono con aglutinante constituido por las disoluciones acuosas concentradas de electrolitos del tipo  $\text{MCl}_m$ .

En la figura FD.7a se presenta el comportamiento que se esperaba observar al principio de este trabajo, según la información encontrada en la literatura química. Esto es, sólo se esperaba encontrar un sistema de picos correspondiente a los equilibrios electroquímicos del tipo ED.2, tanto para el Fc como para sus derivados.

Como ya se ha señalado, el único derivado que junto con el Fc dio lugar al sistema de picos esperado fue el  $\text{Fc}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ , como se muestra en la figura FD.7b. Pero como también puede observarse en esa figura, se encontraron otras señales, etiquetadas como SPII y SPIII. También se logró establecer que la primera señal SPIII es de gran intensidad, pero entonces se presenta un amortiguamiento de

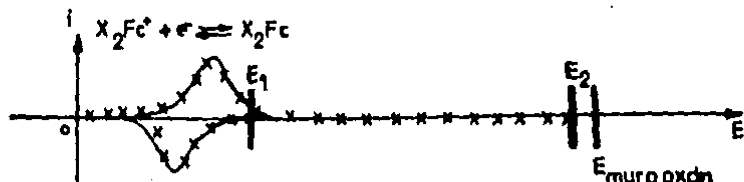


Figura FD.7a.- Comportamiento inicialmente esperado para los voltamperogramas del Fc y sus derivados.

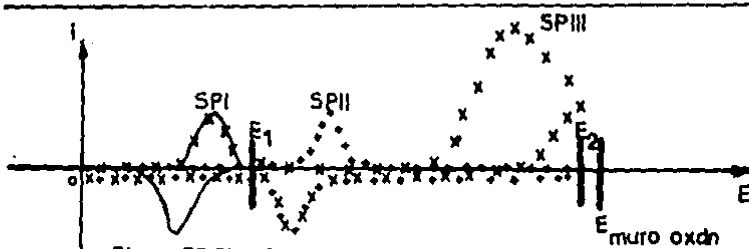


Figura FD.7b.- Esquema de comportamiento encontrado experimentalmente para el Fc y el  $\text{Fc}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ .

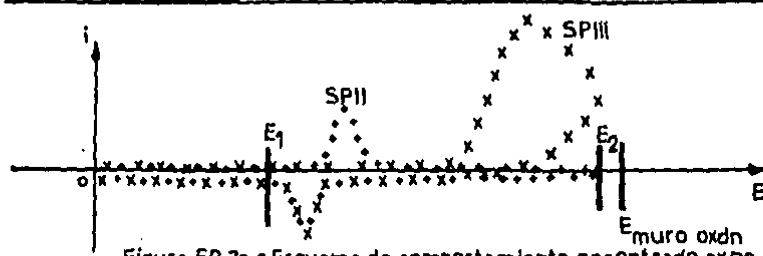


Figura FD.7c.- Esquema de comportamiento encontrado experimentalmente para el  $\text{Fc}(\text{Ac})_2$  y el  $\text{Fc}(\text{COOCH}_3)_2$ .

Figura FD.7.- Comportamientos esperado y observado de la electroquímica del ferroceno y sus derivados. (Barridos triangulares: — primero, de 0.0V a  $E_1$ ; xxxxx segundo, de 0.0V a  $E_2$ ; ..... tercero, de 0.0V a  $E_2$ ).

## Apéndices 26

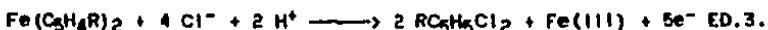
las señales SPI y SPIII subsecuentes aunado a la intensificación de la señal SPH, fenómenos que se ven favorecidos si el potencial se deja llegar hasta los procesos del muro de oxidación.

Es muy significativo el hecho de que los derivados  $FcAc_2$  y  $Fc(COOCH_3)_2$ , pese a no presentar la señal SPI sí presentan las señales SPW y SPH, con los mismos fenómenos asociados de amortiguamiento de SPH e intensificación de SPW favorecidos por el muro de oxidación.

Es claro que no resulta trivial la explicación de todo el comportamiento electroquímico descrito en este electrodo y estos medios para el Fc y sus derivados. En realidad este comportamiento es tan complejo que todavía se requiere mucha experimentación para poder interpretarlo adecuadamente.

Se pueden elaborar varias hipótesis que expliquen los fenómenos electroquímicos descritos.

Una de ellas resulta un buen punto de partida. La aparición del pico SPH puede corresponder a un proceso de oxidación electroquímica destructiva de los anillos ciclopentadienílicos del Fc y sus derivados que, por lo tanto, debe ser irreversible. De esta forma, la cantidad de  $X_2Fc$  que se oxide según los procesos del SPH ya no puede participar en los procesos del sistema SPI. La señal SPW debería corresponder entonces a procesos conjugados de alguno de los productos de la reacción anódica de la señal SPIII (Fe(III) por ejemplo). Ahora bien, ya que los procesos del muro de oxidación favorecen el amortiguamiento de las señales SPI y SPW y la intensificación de la señal SPII es posible postular que la reacción electroquímica de oxidación también está relacionada con la reacción electroquímica de ese muro, ya sea por medio de una reacción catalítica del mismo, ya sea por reacciones químicas acopladas con él. Esto favorece la hipótesis de que la reacción anódica del muro corresponde a la oxidación del cloruro o del agua, pues el  $Cl_2$  y el  $O_2$  son agentes oxidantes más potentes que los óxidos de carbono. La intensificación del pico SPII favorecida por el muro también puede ser provocada por el mismo fenómeno observado en ausencia de Fc relacionado con el muro, ya que los picos observados en ausencia de Fc aparecen aproximadamente en la misma zona. Los picos conjugados del par redox Fe(III)/Fe(II) en medios acuosos concentrados en cloruro también se presentan en esa misma zona, como se muestra en la figura FD.6. Una posible reacción que podría asignarse entonces al pico SPII es



Pese a toda la explicación anterior, se recuerda que no debe ser tomada más que como una hipótesis de partida, ya que no hay suficiente evidencia experimental para asegurar que este es el comportamiento electroquímico del Fc y sus derivados en este electrodo.

Apéndices 27

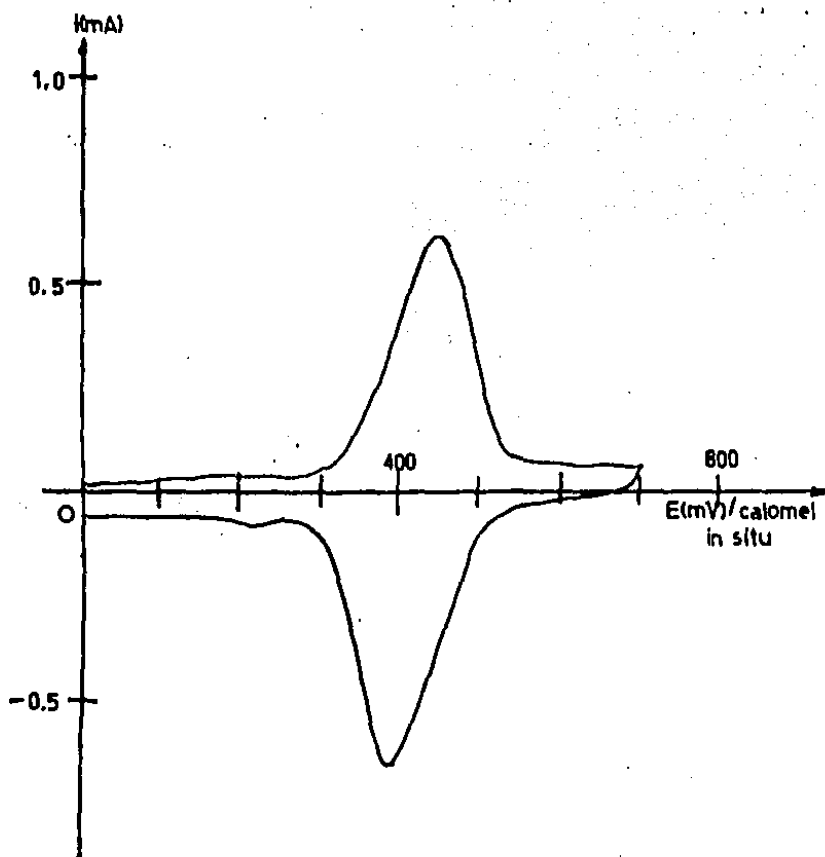


Figura FD.8.- Curva i-E en HCl 1.00M por voltamperometria de barrido triangular sobre electrodo de pasta de carbono (50mg) con  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (~0.3mg). Montaje de tres electrodos (indicador: pasta de carbono +  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , referencia: calomel in situ, auxiliar: carbón vítreo, velocidad de barrido: 1.0 mV/s).

## Apéndices 28

Por ejemplo, el amortiguamiento de la señal SPI y la aparición de la señal SPII podrían ser interpretadas como una posible pasivación paulatina del electrodo producida por alguno de los productos de la reacción anódica en SPIII que, al provocar la reestructuración de la interfase también provocaría el corrimiento del sistema SPI dando lugar a un falso sistema SPII. Esta explicación, aunque menos elaborada que la anterior también podría tomarse como punto de partida para el estudio electroquímico sistemático del Fc y sus derivados en este electrodo.

Y de cualquier forma todavía podrían pensarse más hipótesis que resultarían congruentes con la información experimental hasta ahora existente.

Es por ello que hasta aquí se dejará la exposición de los resultados experimentales obtenidos para la electroquímica de estos sistemas sobre el electrodo de pasta de carbono conductor.

## Apéndices 29

### Apéndice E.- Reactivos y equipo utilizado.

#### E.1.- Reactivos.

Los reactivos utilizados en este trabajo fueron los siguientes, todos grado analítico:

- Disolución concentrada de HCl acuoso E. Merck.
- Disolución concentrada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acuosos E. Merck.
- NaCl J. T. Baker.
- NH<sub>4</sub>Cl J. T. Baker.
- CaCl<sub>2</sub> J. T. Baker.
- Ferroceno Research Organic/Inorganic Chemical Corporation.
- 1,1'-dihidroximetilferroceno Research Organic/Inorganic Chemical Corporation.
- 1,1'-ferrocendicarboxilato de metilo Research Organic/Inorganic Chemical Corporation.
- 1,1'-diacetilferroceno Research Organic/Inorganic Chemical Corporation.
- Polvo de grafito Johnson Matthey, referencia grado II.
- FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O E. Merck.
- Polvo de cuarzo E. Merck.
- H<sub>2</sub>O destilada.

#### E.2.- Equipo.

Los equipos utilizados en este trabajo fueron:

- Polarógrafo Princeton Applied Research modelo 174A.
- Potenciostato PRG5 de Tacussel.
- Graficador X-Y Houston.
- Graficador Tacussel.
- Balanza Analítica Mettler.
- Microcomputadora Printaform modelo Popular 500.

## Bibliografía 1

### BIBLIOGRAFIA.

En este trabajo se usa el sistema autor/año para enlazar y referir los trabajos que pueden encontrarse en la literatura. A continuación se da la lista numerada y en orden alfabético.

- 1.- BARD, A. J. & FAULKNER, L.R.  
"Electrochemical methods: fundamentals and applications"  
New York. Wiley. 1980.
- 2.- BATES, R. G.; STAPLES, B.R. & ROBINSON, R. A.  
Anal. Chem. 42. 867. (1970).
- 3.- BAUER, D. et GILLOCHET, M. PH.  
Electrochim. Acta. 9. 597. (1974).
- 4.- BOCKRIS, J. O'M. & REDDY, A. K. N.  
"Modern Electrochemistry".  
New York. Plenum Press. 1970.
- 5.- CALLEN, H. B.  
"Thermodynamics".  
New York. Wiley. 1960.
- 6.- CHOUAIB, F. y DOSAL, M. A.  
Rev. Soc. Quim. Mex. 24. 3. (1980).
- 7.- DEBYE, P. & HÜCKEL, E.  
Phys. Z. 24. 185. (1923).
- 8.- FROLOV, Y. G.  
Russ. Chem. Rev. 50. 232. (1981).
- 9.- GILLOCHET, F.; BAUER, D. et HENNION, M. C.  
Analysis. 3. 513. (1975).
- 10.- GINSTRUP, O.  
Acta. Chem. Scand. 24. 875. (1970).
- 11.- GLUECKAUF, E.  
Trans. Faraday Soc. 51. 1235. (1955).
- 12.- GRUNWALD, E. & BACARELLA, A. L.  
J. Am. Chem. Soc. 80. 3840. (1958).
- 13.- HAMER, W. J. & WU, Y.  
J. Phys. Chem. Ref. Data. 1. 1047. (1972).
- 14.- HAMMETT, L. P. & DEYRUP, A. J.  
J. Am. Chem. Soc. 54. 2721. (1932).
- 15.- JANSSEN, L. J. J.; VISSER, G. J. & BARENDRECHT, E.  
Electrochim. Acta. 28. 155. (1983).

## Bibliografía 2

- 16.- JOHANSSON, L.  
Acta. Chem. Scand. A29. 365. (1975).
- 17.- KARGER, B. L.; SNYDER, J. R. & HORVATH, C.  
"An Introduction to Separation Science".  
New York, Wiley, 1973.
- 18.- LY, J.  
Tesis Doctoral. Universidad P. y M. Curie. París. 1984.
- 19.- McGLASHAN, H. L.  
Pure & Appl. Chem. 51. 1. (1979).
- 20.- NICHOLSON, R. S. & SHAIN, I.  
Anal. Chem. 36. 706. (1964).
- 21.- PITSCH, H.  
Tesis Doctoral. Universidad P. y M. Curie. París. 1986.
- 22.- PITZER, K. S.  
"Theory: ion interaction approach".  
in Pitcowitz, R. "Activity coefficients in aqueous electrolytes".  
New York, CRC Press. 1979.
- 23.- PLESKOV, W. A.  
Usp. Khim. 16. 254. (1947).
- 24.- POPOVYCH, O.  
Anal. Chem. 38.558. (1966).
- 25.- POPOVYCH, O. & TOMKINS, R. P. T.  
"Nonaqueous solution chemistry".  
New York, Wiley-Interscience. 1981.
- 26.- RANGLES, J. E. B.  
Trans. Faraday Soc. 44. 327. (1948).
- 27.- ROBBINS, O.  
J. Chem. Ed. 48. 737. (1971).
- 28.- ROJAS, A.  
Tesis de Licenciatura. FES-Cuautitlán. UNAM. 1981.
- 29.- ROJAS, A. et al  
"Estados estándar, normal y formal en el establecimiento de valores de referencia para el trabajo en electroquímica".  
Trabajo presentado en el III Foro Nacional de Electroquímica.  
La Trinidad, Tlaxcala. Julio de 1987.
- 30.- SCATCHARD, G.  
Chem. Rev. 19. 309. (1936).



### Bibliografía 3

- 31.- SEVCIK, A.  
Collect. Czech. Chem. Commun. 13. 349. (1948).
- 34.- STAPLES, B. R. & NUTTALL, R. L.  
J. Phys. Chem. Ref. Data. 6. 385. (1977).
- 35.- STOKES, R. H. & ROBINSON, R. A.  
J. Am. Chem. Soc. 70. 1870. (1948).
- 32.- STREHLOW, H.  
Z. Electrochem. 56. 827. (1952).
- 33.- STREHLOW, H.  
"Electrode potentials in non-aqueous solvents".  
in Lagowski, J. J. "The chemistry of non-aqueous solvents".  
New York. Academic Press. 1966.
- 36.- VDOVENKO, V. M. & RYAZANOV, M. A.  
Zh. Fiz. Khim. 42. 1936. (1968).
- 37.- VIVANCO, V.  
Tesis de Maestría. UAM-Iztapalapa. México. 1985.
- 38.- WEAST, R. C.  
"Handbook of Chemistry and Physics".  
New York. CRC Press. 1974.

**INDICE GENERAL.**

AGRADECIMIENTOS Y ALGO MAS.....	11
RESUMEN.....	1v
ABSTRACT.....	v
1. - INTRODUCCION.....	1
2. - FUNDAMENTOS TEORICOS.....	4
3. - OBJETIVOS, HIPOTESIS Y PLAN DE TRABAJO.....	26
4. - PARTE EXPERIMENTAL.....	49
5. - DISCUSION DE RESULTADOS.....	69
6. - CONCLUSIONES Y PROYECCIONES.....	97
7. - APENDICES.....	101
8. - BIBLIOGRAFIA.....	130
9. - INDICE GENERAL.....	133