

00571

1
2eg.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO .

Facultad de Química
División de Estudios Superiores

ENERGIA LIBRE DE TRANSFERENCIA DEL NiCl_2 DE
AGUA A METANOL - AGUA .

T E S I S

Que para obtener el grado de :

MAESTRIA EN CIENCIA QUIMICAS (FISICOQUIMICA)

Presenta :

ANTONIO REYES CHUMACERO

Asesor : DR. JAVIER GARFIAS AYALA

Ciudad Universitaria, D.F.

TESIS CON
DALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

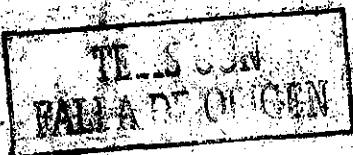
S U M A R I O .

Se midió la conductividad de soluciones de NiCl_2 en agua y en agua-metanol (10% en peso). Se observó en las dos soluciones un comportamiento anormal de la conductividad. Se estudió teóricamente éste comportamiento mediante el -- modelo de Fuoss et al sin asociación y el modelo de Falkehagen et al con asociación.

Se calcularon los coeficientes de actividad de las dos soluciones empleando las ecuaciones modelo de Debye - Huckel completa y la ec. de Pitzer.

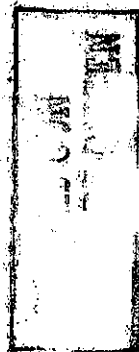
Se midió la energía libre molar de transferencia -- del NiCl_2 al pasar de agua hacia una solución acuosa de -- metanol al 10% en peso. El valor obtenido se determinó -- a 25°C , y se separó en los valores correspondientes para los constituyentes iónicos usando la suposición extratermodinámica de Feakins. El NiCl_2 se comporta como electrolito débil, esto permite proponer líneas de investigación para trabajos futuros.

Se compara el resultado obtenido con los reportados para los cationes divalentes Zn y Cd, se analizan en términos de la teoría ácido-base de solvatación iónica y de su --- " dureza " o " blandura " como ácidos de Lewis.



C O N T E N I D O .

| | |
|--|---------|
| Símbolos principales y abreviaciones | o - i |
| Prólogo | i - iii |
| Introducción | 1 - 14 |
| Sección I | |
| Termodinámica de la Transferencia | |
| Energía de solvatación | 15 - 16 |
| Teoría electrostática de la solvatación | 16 - 20 |
| Contribución iónica a la energía libre de solvatación. | 20 - 22 |
| a) Hipótesis de Strehlow | |
| b) " de Pleskov | |
| c) " de Izmailov | |
| ch) " de Feakins | |
| d) " de Popovich | |
| Solvatación selectiva en solventes mezclados y el modelo de Padova | 23 - 31 |
| Sección II | |
| Electroquímica de la Transferencia. | |
| FEM de una celda electroquímica | 32 - 38 |
| Diferentes tipos de celdas electroquímicas. | 35 - 50 |
| Sección III | |
| Análisis Teórico de las celdas electroquímicas con unión líquida. | |
| Tipos de uniones líquidas | 51 - 53 |
| A) capa de mezcla continua y la ecuación de Henderson. | 54 - 56 |
| B) unión con difusión restringida | 56 |
| C) unión con difusión libre | 56 - 58 |
| FEM de celdas con unión líquida | 58 - 60 |
| Suposiciones Extratermodinámicas. | |
| 1) Hipótesis de Feakins | 61 - 62 |
| 2) " de Parker | 63 - 66 |



Sección IV

Discusión Experimental.

| | |
|--|---------|
| Introducción experimental | 67 - 72 |
| Sección experimental I | 73 - 76 |
| Sección experimental II | |
| I. Procedimientos de purificación | 76 - 77 |
| II. Procedimientos de preparación de las soluciones. | 77 |
| III. Preparación de los electrodos de Ag-AgCl. | 78 - 80 |
| IV. Procedimientos de Medición | |
| A.- Conductividad de las soluciones | 81 - 83 |
| B.- FEM de las celdas | 84 - 87 |

Sección V

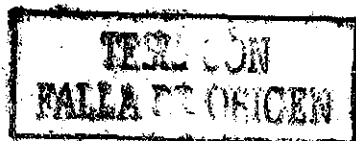
Resultados y Cálculos .

| | |
|--|-----------|
| A) Conductividad de las soluciones | 88 - 89 |
| B) Cálculo del grado de disociación de las soluciones. | 90 - 91 |
| C) Cálculo de la concentración del complejo NiCl^+ en la solución acuosa. | 91 - 94 |
| CH) Cálculo de la conductividad de las soluciones. | 94 - 99 |
| D) Cálculo de los coeficientes de actividad de las soluciones. | 100 - 103 |
| E) Cálculo de los potenciales de la Celda electroquímica. | 103 - 111 |

Sección VI .

Conclusiones .

| | |
|-------------------------------------|-----------|
| 1.- Conductividad de las soluciones | 112 - 113 |
| 2.- Coeficientes de actividad | 113 |
| 3.- Grado de disociación | 113 |
| 4.- Potencial de Celda . | 114 - 116 |



SIMBOLOS Y ABREVIACIONES .

| | |
|------------------|---|
| A | trabajo máximo ; una constante |
| a | actividad ; a_{\pm} actividad media iónica |
| \bar{a} | diámetro iónico medio |
| b | parámetro de Bjerrum |
| C | concentración molar |
| D | constante dieléctrica |
| E | fuerza electromotriz; E° estándar |
| F | constante de Faraday |
| e | carga elemental |
| f_{\pm} | coeficiente de actividad medio iónico |
| G | energía libre de Gibbs |
| G_{tr}° | energía libre estándar de transferencia |
| H | entalpía |
| I | fuerza iónica |
| K | constante de equilibrio |
| k | constante de Boltzmann |
| m | concentración molal |
| N o N_0 | número de Avogadro |
| n | número de moles |
| \bar{M} | masa molecular promedio |
| $Q^{rel} (b)$ | parte debida al relajamiento de la integral de Bjerrum. |
| $Q^{el} (b)$ | parte debida al efecto electroforético de la integral de Bjerrum. |
| R | constante Universal de los gases. |
| T | temperatura absoluta |
| t | temperatura empírica; número de transporte |
| U | energía interna |
| u y v | movilidades iónicas |
| Z_i | valencia del ión i |
| α | grado de disociación |
| β | a x b del modelo de Bjerrum |
| δ | $(1/9) 10^{-11}$ seg cm^{-1} mhos |
| e | potencial de electrodo en la escala convencional |
| γ | coeficiente de actividad racional |



κ conductancia específica; parámetro de Debye-Huckel
 λ conductancia equivalente molar
 μ potencial químico; parámetro del plasma = κab
 ν número de iones formados
 η_0 viscosidad del solvente ; índice de refracción
 ρ densidad
 Λ conductancia equivalente

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

P R O L O G O .

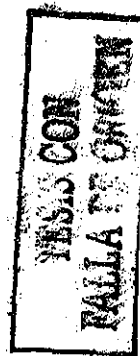
El objetivo de este trabajo ha sido la determinación de los coeficientes de actividad con el fin de estudiar los problemas de la solvatación del cloruro de níquel, éste interés nos ha llevado a la necesidad de determinar las energías libres de transferencia del cloruro de níquel al pasar del agua a la mezcla de metanol-agua. La técnica que se usó fue la potenciométrica; sin embargo mencionaré la forma en que se seleccionó ésta técnica.

Originalmente se había pensado en determinar fundamentalmente los coeficientes de actividad de los componentes de la solución ternaria constituida por $\text{NiCl}_2\text{-CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$ utilizando la técnica de la depresión del punto de solidificación empleando una termopila formada por 20 uniones de alambre de fierro-constantán- sin embargo, mas tarde se sustituyó por un termómetro de cuarzo. Se construyó el calorímetro como se reporta en la parte experimental I de la sección V. Se hicieron diferentes determinaciones para sistemas perfectamente estudiados con el fin de determinar la sensibilidad y la precisión del calorímetro estudiado. Finalmente se hicieron varias determinaciones con el sistema objeto de éste trabajo de las cuales se reportan algunos datos y las curvas de enfriamiento correspondientes; sin embargo nos encontramos con incertidumbres muy fuertes acerca de la solvatación de la sal, pues la literatura menciona que en agua forma un hexahidrato de manera análoga al que forma el CaCl_2 pero cuando se adicionan cantidades crecientes de metanol se presenta un fenómeno de solvatación preferencial siendo para el cloruro de níquel mas acentuado. Esto evidentemente constituye una limitante muy fuerte en la utilización del método de depresión del punto de solidificación sino se conoce el diagrama de fases del sistema bajo estudio, y como para el caso que nos ocupa no está reportado tal diagrama será necesario cambiar de técnica.



Es evidente que el nuevo método seleccionado estará fuertemente limitado por la existencia de equipo, por lo que se seleccionó la técnica potenciométrica para la que disponemos de todo el equipo necesario, pero a pesar de ello, el utilizar ésta técnica requirió resolver una serie de problemas de diferente índole de tal manera que fuese posible emplearla. Todos los problemas que fueron resueltos son reportados en las secciones experimentales I y II.

Con la técnica potenciométrica, se manifiesta un nuevo problema que es específico de las técnicas electroquímicas, que es la presencia de uniones líquidas de naturaleza difusional y que están formadas por la yuxtaposición de las diferentes soluciones que constituyen la celda; esto ocasiona las llamadas uniones heteroiónicas para las cuales los potenciales de unión no se pueden definir termodinámicamente en una forma simple, lo cual crea la necesidad de eliminarlos ya sea mediante procedimientos físicos o matemáticos, pero ello siempre implica la formulación de una hipótesis extratermodinámica que debe de justificarse con una base empírica. En éste trabajo se empleó la hipótesis extratermodinámica de Feakins que consiste en realizar una serie de mediciones del potencial de la celda el cual se puede expresar por medio de una función matemática en términos de la molalidad y del coeficiente de actividad, y éste último se calcula a través de la ecuación de Debye-Hückel extendida y modificada por la presencia de un término para el solvente. Se grafica el potencial determinado para la celda en función de la molalidad y por extrapolación para molalidad cero se determina el potencial estandar para la celda; éste último valor junto con las densidades de los dos medios usados, se calcula la energía libre de transferencia. Este procedimiento está basado en la suposición de que la energía libre de solvatación es igual a cero para iones infinitamente grandes- esto proviene de la relación que existe entre



la solvatación y la hidratación de los iones con el radio iónico de estos(inversamente proporcional).

También se reporta en la sección IV, la hipótesis extratermodinámica de Parker junto con los cálculos teóricos requeridos para evaluar los potenciales de unión líquida a partir de los potenciales de la celda determinados experimentalmente; el reporte que aquí se menciona formará parte de estudios futuros.

El resultado de la energía libre de transferencia obtenido usando la hipótesis de Feakins, se compara con los reportados para los cationes del primero y segundo grupo, y además, se analizan en términos de la teoría ácido-base de la solvatación iónica, en la sección VII .

Este trabajo está constituido por siete secciones -- las cuales describimos brevemente a continuación:

- I) se describen los conceptos generales involucrados en la interacción soluto-solvente.
- II) se formulan los diferentes modelos propuestos en la literatura para explicar el problema de solvatación.
- III) se describen las relaciones y tipos de celdas electroquímicas que es posible utilizar en éste trabajo.
- IV) se realiza un análisis teórico de las uniones líquidas y de las dos hipótesis extratermodinámicas que son de interés para el autor.
- V) se describe la técnica experimental que se utilizó para el procedimiento calorimétrico(parte I), y para el procedimiento electroquímico(parte II) .
- VI) se reportan los cálculos y los resultados obtenidos usando las técnicas mencionadas .
- VII) se realiza el análisis de los resultados obtenidos en términos de la clasificación ácido-base de Pearson..

Para terminar, deseo enfatizar en éste lugar que el trabajo en esencia permitió formular una serie de rutas paralelas que complementarán mas adecuadamente el reporte final que se hará en un futuro próximo.



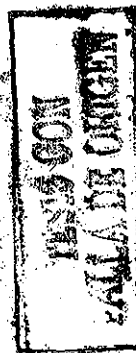
I N T R O D U C C I O N .

El estudio de los efectos que producen las sales en los coeficientes de actividad de los no electrolitos en presencia de agua, ocupa un lugar bien definido en la fisicoquímica clásica de las soluciones. El trabajo experimental que se realizó en el pasado, en su mayor parte se ha efectuado para sustancias no polares ligeramente solubles. Sin embargo se ha manifestado un marcado interés en los efectos salinos sobre los sistemas biológicos, particularmente sobre los cambios conformacionales de las macromoléculas biológicas, y en modelos que representan el comportamiento de la estructura de las membranas celulares, y en éste sentido la preocupación se ha dirigido hacia la obtención de información experimental acerca de las interacciones que se presentan entre las sales y las moléculas polares pequeñas.

Por otro lado, los trabajos que se realizaron inicialmente con solventes no acuosos se hicieron únicamente tratando de aplicar las teorías que eran empleadas para las soluciones acuosas. Sin embargo, en los últimos años se ha manifestado un creciente interés en estudiar el comportamiento de los electrolitos en solventes no acuosos y en mezclas acuosas, particularmente dirigidos al estudio de la solvatación de los iones. (1) (2).

La comprobación de las teorías electrostáticas de la asociación iónica en solventes en donde la variación de la constante dieléctrica es importante, ha ocupado a muchos investigadores presentándose un incremento muy marcado en la información termodinámica que se ha logrado obtener como lo muestra la literatura de los últimos 20 años. (3) (4) (5) (6).

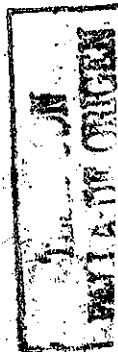
- (1) P.H Von Hippel, E.T Schleich; The Structure and Stability of Biological Macromolecules (Marcel Dekker Inc, 1969)
- (2) J.Phys.Colloid. Chem. 53,88(1949); JACS 79,12(1957) ; J.Biol. Chem. 245, 2432(1970).
- (3) J.Phys. Chem. 67,1707(1963); 68,3886(1964)
- (4) R M.Fuoss & F.Accascina; Electrolyte Conductance, 1959
- (5) R.H.Stokes; J.Solution Chem. 3,671,1974
- (6) R.Fuoss: Rev.Pure and Appl. Chem. 18(1968); J.Phys.Chem. 72,642(1968); J.Solution Chem. 4, 105, 1975 .



El comportamiento de los iones en solventes polares es un problema fisicoquímico intensamente estudiado, habiéndose hecho especialmente en agua y otras mezclas acuosas. Monografías por Robinson-Stokes(1) y por Harned-Owen(2) son muy ilustradoras en éste sentido. De los problemas mas difíciles que se han encontrado en el estudio de las soluciones de electrolitos resaltan aquellas que se refieren a la naturaleza de las interacciones ión-solvente, aquellas sobre la interpretación de los procesos termodinámicos y de transporte de iones, tratándose de analizar en términos de parámetros tales como el tamaño efectivo de los iones solvatados.

A) El término solvatación usualmente se aplica a las reacciones en donde la molécula de solvente permanece en contacto con los iones o una molécula de soluto unida por enlaces coordinados o por puentes de hidrógeno. En una infinidad de casos, el mecanismo bajo el cual se lleva a cabo la solvatación y la estructura del solvato mismo es algo que totalmente se desconoce. Sin embargo éstas interacciones soluto-solvente, se puede esperar que produzcan especies en las cuales las fuerzas de interacción(que van desde van der Waals hasta asociaciones dipolares fuertes), producirán compuestos que son bastantes definidos y muy estables. El proceso de solvatación está relacionado con el proceso de disolución de un cristal iónico, ya que la interposición de capas de solvente alrededor de cada ión, reduce las fuerzas electrostáticas de atracción de los iones con cargas opuestas en el cristal; ésta habilidad del solvente está relacionada con sus propiedades específicas como son la constante dieléctrica, la polaridad, el grado de autoasociación, etc. Antes de continuar discutiendo el problema de la interacción ión-solvente, es conveniente hablar brevemente de los solventes. Estos han sido clasificados en : donadores de protones(acídicos o protogénicos) como el HAc y el HF; acepto

(1) R.A.Robinson, R.H.Stokes, Electrolytic Solutions; 1959
(2) H.S.Harned , B.B.Owen, The Physical Chemistry of electrolytic Solutions, 1958 .



res de protones (básicos o protófilicos), como el NH_3 (1), -- el éter; donadores o aceptores de protones (anfopróticos) -- como el agua y los alcoholes; ni donadores ni aceptores de protones (apróticos) como los hidrocarburos, (apróticos dipolares) como el acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, acetona, nitrometano, nitrobenzono, dióxido de azufre, carbonato de propileno, sulfolano, dimetilsulfona, -- bencenonitrilo, hexametil fosforamida etc. (1) (2).

Pearson (3), ha clasificado usando el concepto de ácido y base dura o blanda, a los solventes próticos como ácidos duros debido a que en general forman puentes de hidrógeno -- con aniones pequeños, y a los solventes apróticos dipolares como blandos debido a que se manifiesta una interacción en términos de polarizabilidad mutua con aniones grandes polarizables.

En general los compuestos iónicos con frecuencia son moderadamente solubles y están disociados en solventes apróticos dipolares de constantes dieléctricas relativamente altas, -- pero son menos solubles y están menos disociados en solventes próticos con constantes dieléctricas menores que la del agua o algunos alcoholes .

Podemos dividir a las fuerzas que contribuyen a la -- solvatación de los iones en la forma siguiente :

| | |
|------------------------|----------------------|
| No electrostáticas | Electrostáticas |
| fuerzas de dispersión | ión-dipolo |
| puentes de hidrógeno | ión-cuadrupolo |
| uniones covalentes | dipolo-dipolo |
| efectos estructurales | dipolo-cudrupolo |
| del solvente . | cudrupolo-cuadrupolo |
| formación de cavidades | |

Para soluciones acuosas conteniendo solutos nopolares y no electrolíticos, existe suficiente evidencia experimental

(1) A.J.Parker, Quart.Rev. 16(1962),163

(2) J.Parker, Chem. Rev. 69, (1),1969,1

(3) R.G.Pearson; J.Chem. Educ. 45(1967),581,643

- 4 -

que muestra el incremento del orden en el solvente que rodea a los solutos y se restringe el movimiento oscilatorio de las moléculas de agua. Este fenómeno se conoce como "hidratación hidrofóbica".

Si la molécula del no electrolito se carga progresivamente, se manifiesta que el orden en exceso y el tiempo de correlación (que aumenta normalmente), primeramente disminuye: - al primer efecto se le denomina "rompimiento de estructura" y al último "hidratación negativa". Si continuamos el proceso de cargado hasta que el cociente "carga/ radio " sea - lo suficientemente alto, las moléculas del solvente dipolar vecinas serán alineadas rígidamente por el campo iónico, - formándose una coraza de solvatación con los oxígenos apuntando hacia los cationes y los hidrógenos hacia los aniones. Este efecto que reduce otra vez la entropía y aumenta el -- tiempo de correlación se le denomina "hidratación positiva".

En el desarrollo de modelos teóricos se han usado los siguientes términos :

- a) solvatación primaria, química o periférica; que se refiere a la unión rígida de una coraza de solvente de un -- espesor no mayor de una molécula en la superficie iónica.
- b) solvatación secundaria, física o dieléctrica; que se refiere al ordenamiento parcial de los dipolos del solvente a una separación más allá de la coraza de solvata--- ción primaria.

A la habilidad de las moléculas para solvatar a los iones se le denomina ionotropismo; de aquí podemos denominar a los solventes cation-trópicos, anionetrópicos o anfotrópicos.

B) De acuerdo con las fuerzas de interacción mencionadas anteriormente, es posible analizar aquellas propiedades del solvente que están relacionadas con estas interacciones en la forma siguiente :

- 1) la "polarizabilidad" del solvente gobierna la magnitud de las fuerzas de London y las del ión-dipolo inducido.

La energía de la interacción de London es proporcional a la polarizabilidad (α) de cada partícula e inversamente proporcional con la sexta potencia de la distancia de separación y es una función simple de las frecuencias de los -- osciladores electrónicos.. La energía de interacción ión-dipolo inducido es proporcional con el cuadrado de la carga iónica y de la polarizabilidad e inversamente proporcional con la cuarta potencia de la distancia de separación. La polarizabilidad aumenta con el incremento en el volumen molecular, y es posible calcularla a partir de la refractividad molar de la forma siguiente:

$$\alpha_i \text{ (cm}^3\text{/mol)} = \{M_i (n_i^2 - 1) / \rho_i (n_i^2 + 2)\}$$

2) La "densidad de energía cohesiva", $\Delta E_{\text{vap}} / V_s^0$, de un solvente, mide la energía requerida para crear un hueco lo suficientemente grande para acomodar al soluto; de ésta forma es uno de los factores determinantes de la entalpía de transferencia del soluto de un solvente a otro. Los factores que contribuyen a la cohesividad del solvente en orden de importancia son : las fuerzas de London, las interacciones dipolo-dipolo, los puentes de hidrógeno, y (para líquidos iónicos) las fuerzas Coulombianas(1). Debido a que la energía de evaporación no se conoce para muchas sustancias, se han propuesto otras medidas de la cohesividad como el cociente σ / V_s^0 (2), en donde σ es la tensión superficial, ésta es posible determinarla usando expresiones empíricas con fundamento teórico como la propuesta por Pitzer (3) :

$$\sigma_0 V_0^{2/3} / RT_C = 2.24 \cdot 10^{-8} + 1.42 \cdot 10^{-8} \omega$$

en donde V_0 es el volumen hipotético del líquido al cero -- absoluto, que podemos calcular usando la tabla X y la ec. $V_0 = (M / \rho) (\rho / \rho_0)$ del autor citado, y ω es el factor acéntrico de Pitzer.

(1) J H Hildebrand & R E Scott; The solubility of non electrolytes; Dover Publ. 1964

(2) K S Pitzer; Ind. and Eng. Chem. 50,272-273, 1958

(3) idem

También es posible utilizar la forma general de la ec. de Hildebrand-Scatchard para una mezcla binaria y los parámetros de solubilidad polares (τ) y no polares (λ), propuestos por Bondi-Simkin(1) (2) (3).

3) La constante dieléctrica D del solvente gobierna la magnitud de todas las interacciones electrostáticas. El efecto de un campo eléctrico sobre un solvente polar es la orientación parcial de los dipolos del solvente al cual se opone la energía térmica. La expresión de Debye para la polarización resultante es :

$$(D-1)/(D+2) = (\rho_O/M_S) P_M$$

$$= (\rho_O/M_S) (4\pi N_O/3) (\alpha + \mu_D^2/3k_B T)$$

en donde α es la polarización inducida (causada por la alteración de la distribución de la carga intramolecular), el segundo término es la polarización causada por la orientación y P_M es la polarización molar. A continuación presentamos una tabla que nos muestra la magnitud de las diferentes propiedades de los solventes :

| Clase | D | μ_D Debye | Cohesividad. |
|------------|--------|---------------|--------------|
| Próticos | 30-200 | ≤ 2 | grande |
| Apróticos | | | |
| no polares | < 5 | 0 | pequeña |
| dipolares | 20-50 | 2-4 | moderada |
| iónicos | 2 - 5 | -- | muy grande |

C) Agua y algunas de sus características.

La función de distribución radial del agua obtenida por difracción de Rayos X, indica que cada molécula tiene 4 vecinos próximos (4.4 a 25°C), a una distancia de 2.9 Å; un segundo grupo de vecinos más próximos entre 4.5-5.3 Å y un tercer grupo entre 6.4-7.8 Å. Este patrón es bastante simi-

(1) A Bondi, J.Chem.Phys., 25, 1073 (1956); A ICR E. J., 3, 473 - (1957); A.I.Ch.E. J., 7.96, (1961)

(2) J.H.Hildebrand, J.M.Prausnitz, R.L.Scott; Regular and reallted solutions; Van Nostrand Reinhold Co., 1970, 103

(3) idem, pág. 85

-lar al del hielo I el cual presenta básicamente un arreglo tetraédrico, éste produce una estructura abierta con espacios acanalados y una baja densidad.(1) (2)

Los modelos teóricos para el agua líquida caen dentro de tres grandes clases: modelo de mezclas, modelo del hielo distorsionado y el modelo de bandas.

El modelo de mezclas(3), explica el aumento de la densidad por la fusión, el fenómeno de densidad máxima y las propiedades termodinámicas bajo la base de que el líquido es una mezcla de dos especies: la cuasi-hielo(voluminosa) y la de empaquetamiento cerrado(densa); el equilibrio entre estas especies varía con el cambio en la temperatura , la presión y/o el soluto. En el modelo de Frank-Wen(1957), la especie voluminosa es el hielo I que se encuentra en pequeños "enjambres fluctuantes" y la especie densa es "agua monomérica".

En el modelo del hielo distorsionado, no se rompen las uniones de hidrógeno del hielo para hacer agua, en lugar de esto, el agua continua tetracoordinada mientras que el retículo del hielo tiende a formar una red distorsionada de puentes de hidrógeno(4).

En el modelo de bandas(5), se combina las características de los modelos de mezclas y del hielo distorsionado, pero en lugar de situar a las especies del agua en niveles discretos de energía se establece una distribución Gaussiana de muchos niveles muy próximos entre si, denominándose una "banda de energía " .

El modelo mas reciente(1972), permite el rompimiento progresivo de los puentes de hidrógeno con el aumento de la temperatura, sin que se presente la desunión completa de las moléculas de agua o microfases de agua "densa" y "voluminosa".

(1) J.K.Kavanau, Water & solute-water interactions, 1964 H D .
(2) D.Eisenberg, The structure and properties of Water 1969
(3) H.S. Frank, Discuss. Faraday Soc. 24,33(1957)
(4) K.W. Miller, J A C S .90,3001, (1968)
(5) V.Vand , J.Chem. Phys.,43,1878(1965)

-minosa(1).

La alta constante dieléctrica del agua es el resultado del tamaño del momento dipolo que es intensificado por los momentos inducidos causados por los vecinos mas próximos, junto con la correlación tan extensa de las orientaciones de los dipolos de las moléculas vecinas..

CH) Algunas características de los alcoholes.

La información disponible para alcoholes simples(2) es consistente al indicar un equilibrio rápido entre n-meros pequeños $\{(ROH)_n, n = 1 \text{ hasta } 7\}$. Se piensa que estos en cuanto a su estructura pueden ser lineales o cíclicos; pero cualquiera que sea la situación la red tridimensional de -- de puentes de hidrógeno, que es una característica del --- agua no, está presente y además de esto los efectos de los solutos de romper y formar estructura.

D) Solventes mezclados.

En sistemas acuoso alcohólicos se ha observado -- que se presenta un mínimo en las isotermas de las siguien-- tes cantidades cuando se grafica en función de la fracción mol del alcohol x_2 : entalpía de mezclado, entropía de mezcla do en exceso, volumen molar parcial, coeficiente de actividad del agua, entalpía de activación y entropía de activa-- ción en reacciones solvolíticas.

Mientras que por otro lado, se observa un máximo. : en ab-- sorción acústica para, en la viscosidad, en el producto de Walden para halogenuros alcalinos, entalpías de solución -- para electrolitos y no electrolitos, contribución no ideal al cambio con la temperatura de la densidad máxima y de la intensidad de la banda de 910 nm(3) en el cercano infrarojo.

Mezclas de dos solventes orgánicos no muestran este comportamiento, ni tampoco lo muestran solutos muy hidrofíli-- cos en agua (compuestos polihidroxílicos). El extremo se afi-- la al disminuir la temperatura. La naturaleza de estos cam--

(2) F. Franks & D. J. Ives, Quart. Rev, 20,1(1966)

(1) O. Weres & S. Rice, J.A.C.S. 94,8983(1972)

(3) C. H. Spink & J. C. Wyckoff, J. Phys. Chem, 76,1660(1972)

bios nos indican que los solutos primero provocan un aumento de la estructura del agua llegando a un máximo; a continuación la estructura es progresivamente destruida al aumentar x_2 . Algunas de las especulaciones realizadas acerca de la naturaleza de las estructuras, implican análogos con clartratos cristalinos. De acuerdo con éste modelo, el soluto a dilución infinita está rodeado por 28 moléculas de agua. Una mayor adición de soluto genera poliedros mas complejos. Los efectos del medio en solventes mezclados son bastante complejos porque la operación a composición del solvente constante en lugar de un cociente de actividades a solvente constante (condiciones endostáticos), introduce efectos causados por el soluto sobre éste cociente; siendo estos efectos mas grandes mientras mayor es la no idealidad termodinámica de la mezcla binaria de solventes, y son especialmente grandes para sistemas agua-solvente orgánico. Sin embargo, estos medios mezclados son solventes mas útiles porque combinan la flexibilidad de la habilidad complementaria para estabilizar solutos hidrofílicos y lipofílicos (1) (2) (3).

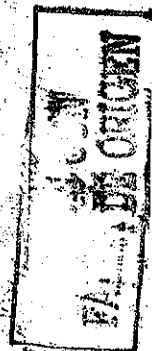
E) Efectos salinos.

1.- Medidas de la estabilización del soluto. La estabilidad de una molécula disuelta, A, depende del medio que la rodea; el medio está formado del solvente y todos los solutos incluyendo otras moléculas de A. La cantidad que mide la estabilidad del soluto es la energía libre molar parcial y en una solución ideal \bar{G}_A tiene una dependencia lineal con el logaritmo de la concentración:

$$\bar{G}_A = \bar{G}_A^0 + RT \ln c_A \quad (1)$$

para concentración unitaria $\bar{G}_A = \bar{G}_A^0$; \bar{G}_A^0 depende de la naturaleza de A y del solvente, pero no de la naturaleza o concentración de los otros solutos, ya que por definición las interacciones soluto-soluto no están presentes.

- (1) F. Franks, Physico-chemicals processes in mixed aqueous solvents; American Elsevier, 1967
- (2) R. R. Covington, Hydrogen bonded solvents systems Taylor & Francis 1968
- (3) E. Grunwald, J.A.C.S., 96, 423 (1974)



Las soluciones reales se aproximan al comportamiento ideal, a dilución infinita, pero para altas concentraciones la ec. (1) no se obedece, esto se debe a las interacciones soluto-soluto que difieren de las interacciones soluto-solvente en su contribución a la energía libre de Gibbs, en que van cambiando gradualmente con el aumento de la concentración del soluto. Para una solución real tenemos :

$$\bar{G}_A = \bar{G}_A^0 + RT \ln a_A \quad (2)$$

Por lo tanto, el cambio en la energía libre que acompaña a la transferencia de una mol de A desde una solución hasta otra solución usando el mismo solvente pero con diferente concentración de A viene dado por :

$$\Delta G_{tr} = \bar{G}_A^2 - \bar{G}_A^1 = RT \ln a_A^2 / a_A^1 \quad (3)$$

de la ec. (2) se puede ver que $-RT \ln a_A$ es la energía libre de transferencia de una mol de A desde una solución hasta el estado de referencia de concentración unitaria hipotética. Es posible usar el concepto de coeficiente de actividad de tal manera que la ec. (2) la podamos escribir en alguna de las formas siguientes :

$$\bar{G}_A = \bar{G}_A^0 + RT \ln y_A + RT \ln c_A \quad (4a)$$

$$\bar{G}_A = \bar{G}_A^0 + RT \ln \gamma_A + RT \ln m_A \quad (4b)$$

$$\bar{G}_A = \bar{G}_A^0 + RT \ln f_A + RT \ln x_A \quad (4c)$$

ecuaciones que nos muestran a los segundos términos del lado derecho, representando a las energías libres de transferencia de una mol de A desde una solución dada hasta otra solución en donde están presentes las interacciones para la misma concentración de A, mientras que el tercero representa a la solución estando libre de interacciones. Cuando el coeficiente de actividad es la unidad, ΔG_{tr} es cero, es decir, el medio está mostrando comportamiento ideal. La desviación del coeficiente de actividad de la unidad es una medida de las interacciones soluto-soluto que están presentes.

Es posible determinar las ΔG_{tr} de un soluto desde un solvente hacia otro, por ejemplo, si la solubilidad de A -



en los solventes 1 y 2 es lo suficientemente pequeña para - que las interacciones soluto-soluto sean despreciables, --- aplicando la ec. (2) las energías libres molares parciales serán :

$${}_i\bar{G}_A = {}_i\bar{G}_A^0 + RT \ln {}_iS_A \quad (5)$$

en donde ${}_iS$ es la solubilidad en el solvente i .

Por lo tanto la energía libre molar parcial estandar de --- transferencia de A desde el solvente 1 hasta el solvente 2 en ausencia de interacciones soluto-soluto es expresado por

$${}_2\bar{G}_A^0 - {}_1\bar{G}_A^0 = RT \ln {}_1S_A / {}_2S_A \quad (6)$$

esto se puede representar también en términos de los coeficientes de actividad que se denominan "coeficientes de actividad del medio" o "coeficientes de actividad degenerados" en la forma siguiente :

$${}_2\bar{G}_A^0 - {}_1\bar{G}_A^0 = RT \ln {}_1Y_A^2 \quad (7)$$

Usando los coeficientes de actividad del medio, el poten--- cial químico en cualesquier medio se puede expresar con relación al estado estandar hipotético 1M en otro medio :

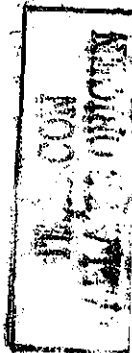
$${}_2\bar{G}_A = {}_2\bar{G}_A^0 + RT \ln ({}_2Y_A C_A) = {}_1\bar{G}_A^0 + RT \ln ({}_1Y_A^2 \cdot {}_2Y_A \cdot C_A) \quad (8)$$

las interacciones soluto-soluto no están incluidas en ${}_1Y_A^2$ - estas se encuentran incluidas en ${}_2Y_A$.

Los solutos electrolíticos tienen la peculiaridad de -- que las actividades o los coeficientes de actividad de los iones individuales no pueden obtenerse dentro del marco de referencia de la termodinámica; esto implica la necesidad - de postular la neutralidad eléctrica y como consecuencia se introduce el coeficiente de actividad medio geométrico re-- presentado en la forma siguiente: $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-} = \{\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-}\}^{1/v}$ en donde v_+ y v_- son los números respectivos de cationes - y aniones por molécula de electrolito y $v = v_+ + v_-$. La -- energía libre molar parcial para la sal la podremos expresar en la forma siguiente :

$$\bar{G}_{sal} = \bar{G}_{sal}^0 + RT \ln m_+^{v_+} \cdot m_-^{v_-} + vRT \ln \gamma_{\pm} \quad (10)$$

las interacciones ión-solvente presentes a dilución infini- ta estan incluidas en \bar{G}_{sal}^0 . El término $vRT \ln \gamma_{\pm}$ mide la - energía libre de interacción ión-ión y aquellas interaccio- nes ión-solvente que son dependientes de la m_{sal} . Los coe-



42 -ficientes de actividad iónicos individuales son cantidades conceptuales mas valiosas en el tratamiento del equilibrio químico. Hay un marcado interés en el significado extratermodinámico al separar γ_{\pm} en sus contribuciones iónicas. Es de notarse que la igualdad de las contribuciones iónicas a las cantidades \bar{G}° y $RT \ln \gamma^2$, no se presentan aún a dilución infinita debido a que las energías libres de solvatación del anión y del catión en general son diferentes.

2.- Sobre el problema de las interacciones.

Las reacciones orgánicas en soluciones de electrolitos generalmente implican la presencia simultánea de electrolitos y no electrolitos. En general para un sistema de un no-electrolito, N¹, y de un electrolito ($z_+ : z_-$), $S = c_{v+}^{z_+} A_{v-}^{z_-}$ en un solvente no electrolítico (agua):

$$\ln \gamma_N = \sum_{i=0} \sum_{j=1} A_{ij} m_N^i m_S^j + \sum_{i=1} c_i m_N^i \quad (11a)$$

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{1}{2} (\gamma_C \gamma_A) = \sum_{i=1} \sum_{j=0} B_{ij} m_N^i m_S^j + \sum_{j=1} D_j I_S^{j/2} \quad (11b)$$

los coeficientes C_i y D_j son de auto-interacción y los coeficientes A_{ij} y B_{ij} representan la interacción electrolito-no electrolito. Todos son accesibles experimentalmente. Los coeficientes A_{ij} y B_{ij} están relacionados por medio de la relación de diferenciación cruzada siguiente :

$$(\partial \ln \gamma_N / \partial m_S)_{m_N} = 2 (\partial \ln \gamma_S / \partial m_N)_{m_S}$$

Las interacciones químicas del soluto podemos dividir las básicamente en dos tipos : a) solvatación y b) asociación .

En la solvatación tenemos lo siguiente :



$$\bar{G}_A^{\circ}(\text{apa.}) = \bar{G}_A^{\circ}(\text{real}) - RT \ln(1+K) \quad (12b)$$

$$\gamma_A(\text{apa.}) = \gamma_A(1+K) / (1+K\gamma_A/\gamma_{A \cdot S_n}) \quad (12c)$$

$$\ln \gamma_A(\text{apa.}) = \ln f_{A \cdot S_n} + 0.001 M_{S_n} \phi_{m_A} - \ln \{1 + 0.001 M_A (v-n) m_A\} \quad (12ch)$$

en donde $\bar{G}_A^{\circ}(\text{apa.})$ es el potencial químico estandar aparentemente de A en el solvente S (en el cual se considera que no está solvatado) .



La ec. (12b) nos muestra que la solvatación siempre disminuye el valor de \bar{G}_A° (apa.) con relación al potencial químico estandar real de la sustancia A disuelta pero no solvatada. La ec. (12c) relaciona a γ_A (apa.) con γ_A y $\gamma_{A.S}$ en donde se considera a la actividad a_S como una constante absorbida en K. En soluciones diluidas $\gamma_{A.S} > \gamma_A$ (apa.) $> \gamma_A$. La ec. (12ch) incluye a la dependencia de a_S y m_S con respecto a la concentración de la sal, expresada en términos del coeficiente osmótico $\phi_A = -(1000 / vM_{S.A}) \ln a_A$.

Para la asociación tenemos lo siguiente :



$$\bar{G}_A^{\circ} \text{ (apa.)} = \bar{G}_A^{\circ} \text{ (real)} - RT \ln (1 + nKm_A^{n-1}) + RT \ln \gamma_A \quad (13b)$$

$$\gamma_A \text{ (apa.)} = \gamma_A / (1 + nKm_A^{n-1}) \quad (13c)$$

se observa que la asociación disminuye al coeficiente de actividad y el potencial químico estandar.

3.- Coeficientes Salinos.

El efecto salino S sobre el coeficiente de actividad de un no-electrolito N es una dependencia de $\ln \gamma_N$ de m_S que se expresa en términos de una serie de potencias. Cuando la concentración pequeña, es mas que suficiente expresar ésta dependencia mediante el término lineal:

$$\log y = \log S^{\circ}/S = k_S C_S \quad (14)$$

en donde k_S es el parámetro de interacción sal-no electrolito, que se determina a partir de medidas de la solubilidad S_N° ; el superíndice (o) se refiere al solvente puro. Si la sal deprime la solubilidad ($S_N < S_N^{\circ}$), entonces la tendencia al escape y el coeficiente de actividad se incrementan, k_S es positivo y la sal desestabiliza al no electrolito (salado externo). El salado interno corresponde a una k_S negativa, una disminución de la tendencia al escape y del coeficiente de actividad y una estabilización del no electrolito, debido a que la sal aumenta la solubilidad ($S_N > S_N^{\circ}$). Cuando S° es tan grande que $y^{\circ} \neq 1$, la autointeracción del no electrolito disuelto se debe tomar en consideración simultáneamente y por lo tanto debemos usar la expresión :



$$\log S^0/S = k_s C_s + k_i (S - S^0) \quad (15)$$

en donde k_i es el parámetro de autointeracción del no -- electrolito.

Para finalizar ésta sección podemos establecer el comportamiento general de los coeficientes de actividad con la concentración: el $\log \gamma_{\pm}$ con el aumento de la concentración comienza a disminuir linealmente con respecto a $m^{1/2}$, lo -- que nos indica que las interacciones electrolito-electrolito de alcance largo están estabilizándose. A continuación -- se presenta un mínimo (0.3 - 2 moles/Kg) y empieza a elevar -- se, con frecuencia a valores mayores que la unidad, debido a que las interacciones de corto alcance están desestabilizando y se presenta un comportamiento lineal con m . Cualitativamente podemos definir algunas reglas con cierta validez :

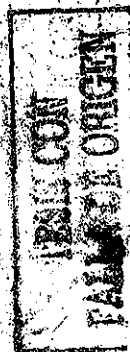
a) la formación de una atmósfera iónica, disminuye γ_{\pm} y aumenta con el incremento de la carga iónica. Para bajos valores de m : γ_{\pm} : $\text{LaCl}_3 < \text{MgCl}_2 < \text{NaCl}$

b) iones mayores tienen γ_{\pm} mayores debido a la reducida -- efectividad sobre la estabilización de la atmósfera iónica, y a la entropía de mezclado no ideal con moléculas de sol-- vente relativamente pequeñas; γ_{\pm} : $\text{LiCl} > \text{NaI} > \text{KI} > \text{RbI} > \text{CsI}$

c) la asociación iónica disminuye al coeficiente de acti-- vidad .

ch) Aniones duros estabilizan a cationes duros y aniones blandos estabilizan a cationes blandos, esto implica la dis-- minución del coeficiente de actividad.

d) En solventes mezclados, el coeficiente de actividad -- disminuye con la asociación iónica cuando D disminuye por -- abajo de 35 .



15

I. Termodinámica de la Transferencia .

La energía libre estandar de solvatación se puede definir como el cambio en la energía libre experimentada -- por un par de iones que son transferidos del estado gaseoso hacia un solvente específico en condiciones estándar. Las -- energías libres de formación de pares de cationes y aniones en el estado gaseoso, se pueden calcular, y estas nos facilitan el poder obtener las energías libres de solvatación a partir de las medidas de las energías libres de disolución.

Los métodos que podemos utilizar para la determinación de las energías de solvatación son los siguientes :

i) Método de solubilidades .

La energía libre estándar de disolución de un soluto -- es representada por la siguiente ecuación :

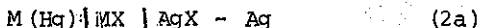
$$\Delta G_{dis}^{\circ} = - RT \ln K \quad (1a)$$

en donde K es la constante de equilibrio entre la sal sólida y los iones en la disolución, de acuerdo con :

$$C_{+}^{z+} C_{-}^{z-} = v_{+} C^{z+} + v_{-} A^{z-} \quad (1b)$$

ii) Método de fuerzas electromotrices (FEM).

La FEM de una celda química está directamente relacionada con los cambios en la energía libre involucrada en la solvatación de los iones. En aquellas celdas que son reversibles con respecto a los cationes y los aniones como :

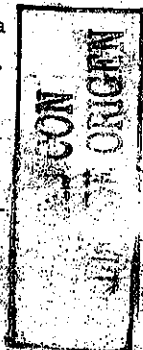


la energía libre estándar de disolución de la sal ΔG_{dis}° -- se obtiene del potencial estándar de electrodo E° de la --- celda mediante la ecuación : $-\Delta G_{dis}^{\circ} = n.F.E^{\circ}$ (2b)

La ΔG_{dis}° se combina con las energías de disociación, sublimación, ionización y reticular usando el ciclo de Born--Haber para obtener la energía libre de solvatación.

iii) Método de efecto del medio .

Usando celdas electroquímicas con transporte, la --- diferencia de energías libres estándar las podemos obtener directamente a partir de la energía libre de transferencia.



-rencia entre la energía potencial en el vacío U_v y en la disolución U_{dis} , es decir : $U_{solv} = U_v - U_{dis}$ (4a)
la energía potencial de un ión en el vacío está dada por :

$$U_{vac} = \int_0^{q_i} \frac{z_i e}{q/r_i} dq = \frac{z_i^2 e^2}{2r_i} \quad (4b)$$

la energía potencial de un ión en un medio que presenta una constante dieléctrica D está dado por :

$$U_{dis} = \int_0^{q_i} \frac{z_i e}{q/Dr_i} dq = \frac{z_i^2 e^2}{2Dr_i} \quad (4c)$$

En consecuencia, la energía de solvatación por ión-gramo estará representada por :

$$U_{solv} = N_o z_i^2 e^2 (1 - 1/D) / 2r_i \quad (4ch)$$

De acuerdo con M. Born, la energía de solvatación de un ión está determinada por su carga, sus dimensiones y la constante dieléctrica del medio. Como consecuencia de lo anterior, podemos definir la "fuerza de un solvente" que será directamente proporcional con su constante dieléctrica. Esta regularidad fue primeramente establecida por Walden en 1926 (1), y está expresada matemáticamente en la forma siguiente:

$\Lambda_i^o \eta_o = z_i e F / \sqrt{\pi} r_i = 0.820 z_i / r_i = cte$ (5)
en donde Λ_i^o ($ohm^{-1} cm^{-1} M^{-1}$) es la conductividad iónica equivalente límite; η_o (poises) es la viscosidad del medio ; r_i (\AA) es el radio del ión .

Para la transferencia del ión desde el agua hasta el solvente mezclado, usando el mismo procedimiento matemático anterior, podemos obtener la siguiente ecuación :

$$\Delta G_{tr}^o = N_o e^2 (1/D_s - 1/D_{ag}) (z_+^2 / r_+ + z_-^2 / r_-) / 2 \quad (6)$$

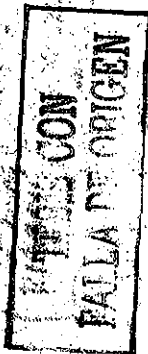
en donde r_+ , r_- , z_+ , y z_- son los radios y valencias del catión y del anión respectivamente.

Un procedimiento propuesto por Plambeck (2), basado en la formulación de Noyes (3) para soluciones acuosas, el cual

(1) P. Walden , Z. Physik Chem. ; 123 (1926), 429

(2) U.A. Plambeck, Can. J. Chem 47 (1969), 401

(3) R.M. Noyes , J.A.C.S., 84, (1962) 513; 86 (1964) 971



consiste en lo siguiente :

la energía libre de solvatación de un ión está definida por :

$$\Delta G_{\text{solv}}^{\circ} = \Delta G_{\text{conv}}^{\circ} - z_i \Delta G_{\text{ref}}^{\circ} \quad (7a)$$

en donde $\Delta G_{\text{conv}}^{\circ}$ es la energía libre estandar convencional de solvatación del ión (por definición, $\Delta G_{\text{conv}}^{\circ} = 0$ para H^+) :

$\Delta G_{\text{ref}}^{\circ}$ es la energía libre de solvatación de referencia. -

$\Delta G_{\text{conv}}^{\circ}$ se obtiene a partir de los datos termodinámicos (1) como ha sido propuesto por Latimer; ésta energía libre se supone de naturaleza estrictamente electrostática. La solvatación se supone que se lleva a cabo en tres etapas: 1) des- carga del ión gaseoso, 2) solvatación de las especies neu- tras, 3) recargamiento de las especies neutras solvatadas.

La energía real de cargamiento electrostática se puede re- presentar en términos de una expansión en series de poten- cias del recíproco del radio:

$$-\Delta G_{\text{conv}}^{\circ}/z_i = \Delta G_{\text{ref}}^{\circ} + z_i \cdot k/r + z_i A/r^2 + z_i B/r^3 \quad \dots (7b)$$

las constantes A , B , ..., se pueden interpretar como -- provenientes de las interacciones ión-solvente, saturación dieléctrica e interacciones ión-cuadrupolo.

En la Tabla I.2 se presentan algunos valores obtenidos de $\Delta G_{\text{solv}}^{\circ}$ iónicas en amoníaco líquido usando la ec.(7).

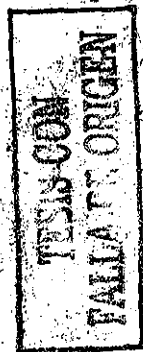
T A B L A I.2 (2)

Energías iónicas de amoniatación a 25°C en Kcal mol⁻¹

| ión | radio (Å) | $-\Delta G_{\text{solv}}^{\circ}/z_i$ | ión | radio | $-\Delta G_{\text{solv}}^{\circ}/z_i$ |
|------------------|-----------|---------------------------------------|---------------------|-------|---------------------------------------|
| Be ²⁺ | 0.31 | 299.0 | // Zn ²⁺ | 0.74 | 259.8 |
| Mg ²⁺ | 0.65 | 235.8 | // Cd ²⁺ | 0.97 | 242.0 |
| Ca ²⁺ | 0.99 | 195.0 | // Hg ²⁺ | 1.10 | 245.4 |
| Sr ²⁺ | 1.13 | 183.0 | // | | |
| Fe ²⁺ | 0.76 | 243.9 | // Mn ²⁺ | 0.80 | 228.0 |
| Co ²⁺ | 0.74 | 254.4 | // Cu ²⁺ | 0.74 | 270.7 |
| Ni ²⁺ | 0.72 | 266.0 | | | |

(1) W M Latimer , J.A.C.S., 75(1953) 4147

(2) B. Case & R. Parsons Trans Faraday Soc. 63(1967) 1224



Un procedimiento mas riguroso(1) se basa en la ecuación fundamental para la energía libre de un dieléctrico continuo en un campo electrostático, que se representa en la forma siguiente :

$$\Delta G = (1/4\pi) \iiint \bar{E} \cdot d\bar{D} dv \quad (8a)$$

en donde \bar{E} y \bar{D} son los vectores que representan a la intensidad del campo y al desplazamiento dieléctrico respectivamente en el elemento de volumen dv . Si \bar{D} se supone independiente de la intensidad del campo (es decir, no se presenta saturación dieléctrica), la ecuación (8a) se reduce a la ec. (4ch) de Born. Si consideramos un elemento de volumen y simetría esférica alrededor del ión, $dv = 4\pi r^2 dr$, y si usamos la constante dieléctrica diferencial D_d definida por $D_d = dD/dE$, sustituyendo en la ec. (8a) obtenemos :

$$\Delta G = 1/2 \int_{r_e}^{\infty} \int_0^{E_r} D_d d(E^2) r^2 dr \quad (8b)$$

en donde E_r es la intensidad del campo a la distancia r r_e es el radio efectivo del "ión libre" en la solución. La doble integral representa el aumento en la parte electrostática de la energía libre del dieléctrico debido al campo del ión.

Por lo tanto la energía libre de solvatación será :

$$\Delta G_{solv} = 1/2 \int_{r_e}^{\infty} \int_0^{E_r} D_d d(E^2) r^2 dr - N_o z_i r_g^2 / 2r \quad (8c)$$

el procedimiento para calcular la ec. (8b) ha sido dicutido por Padova(2) y ha realizado cálculos para obtener ΔG_{solv} de iones en metanol en función del radio intrínseco r_e (3).

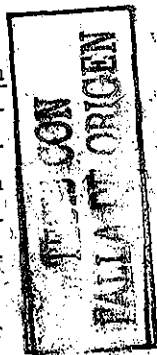
La entalpía y la entropía de solvatación se pueden obtener en forma semejante usando las ecuaciones siguientes:

$$\Delta S = N_o / 2 \int \int (\partial D_d / \partial T)_{P,E} d(E^2) r^2 dr \quad (8ch)$$

(1) J. Padova Electrochim. Acta 12(1967), 1227

(2) J. Padova ; J.Chem. Phys., 39(1963), 1552,2599

(3) J. Padova ; J.Chem. Phys., 71(1967), 2121



$$\Delta H = - N_0/2 \left\{ \iiint D_d d(E^2) r^2 dr - T \iiint (\partial D_d / \partial T)_P, E^d(E^2) r^2 dr \right\} \quad (8d)$$

2. Determinación de las contribuciones iónicas a la energía libre de solvatación.

Se han hecho muchos esfuerzos para definir escalas sencillas para las actividades de los iones en cualesquier solvente(1), y también para establecer los potenciales estándar absolutos(2) y para calcular los potenciales de unión líquida en la interfase acuosa-no acuosa(3).

a) La modificación de la ec. de Born que fue propuesta por Latimer y precisada por Strehlow(2) para las energías libres de solvatación experimentales en diferentes solventes :

$$- \Delta G_{\text{solv}} = (N_0 e^2 / 2) (1 - 1/D) (1/(r_+ + R_+) + 1/(r_- + R_-)) \quad (9)$$

en donde D es la constante dieléctrica; r_+ y r_- son los radios iónicos cristalinos del catión y del anión respectivamente; R_+ y R_- son los incrementos efectivos que toman en cuenta a la saturación dieléctrica, interacción ión-solvente, etc. En la tabla II.3 se muestran los incrementos en el radio obtenidos por Strehlow(2) .

T A B L A II.3

Incrementos de R_+ y R_- a partir de la ec.(9) para diferentes solventes.

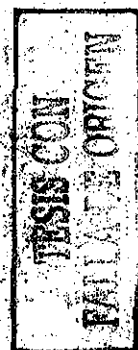
| | H ₂ O | CH ₃ OH | CH ₃ CN | HCOOH |
|-------|------------------|--------------------|--------------------|-------|
| R_+ | 0.85 | 0.81 | 0.72 | 0.78 |
| R_- | 0.25 | 0.37 | 0.61 | 0.38 |

La aproximación de Strehlow está basada en el equilibrio redox entre el ferroceno y su forma oxidada el ión ferricinio como se muestra a continuación :

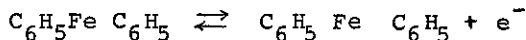
(1) R.G. Bates, The chemistry of nonaqueous solvents, cap. 3 editor J.L.Lagowski, Ac. Press 1966.

(2) H? Strehlow, en la ref.(1), cap. 4

(3) V.F.Coetze, Anal.Chem. 41(1969),766



21



como la forma reducida es neutra, podemos suponer que el ión ferricinio es el único que está solvatado. Se ha encontrado que la energía libre de solvatación es la misma en todos los solventes $\Delta G_{solv}^O = -52.82 \text{ Kcal mol}^{-1}$ (1), ya que el potencial de oxidación no varía.

b) Pleskov (2) correlacionó los potenciales estándar en diferentes solventes, y seleccionó como referencia al Rubidio, en virtud de su valor del radio elevado y de su baja polarizabilidad. Sin embargo la suposición de $\Delta G_{tr}^O = 0$ no se puede justificar en forma general.

c) Izmailov (3) sugirió que la energía libre de solvatación de los iones tiende a cero con el aumento del radio iónico. Combinó las energías libres de solvatación de los iones, que se obtuvo por medios termodinámicos para una serie de iones con el radio cristalográfico aumentado y extrapoló para radio infinito; el valor así obtenido se toma como la energía libre iónica de solvatación.

ch) En otros métodos similares, se supone tácitamente que la regla de los estados correspondientes se aplica entre la solvatación y la hidratación. Feakins, mostró que para las energías libres de transferencia de agua a mezclas de metanol-agua (4), las gráficas de la energía libre de transferencia en función de la inversa del radio catiónico, se presentaba un comportamiento lineal. De tal manera que definiendo a la energía libre de transferencia como:

$$\Delta G_{tr}^O (M^+X^-) = G_s^O (M^+X^-) - G_{ag}^O (M^+X^-)$$

y si suponemos que no hay formación de pares iónicas podremos obtener las siguientes expresiones:

$$\text{como } \Delta G^O (M^+X^-) = G^O (M^+) + G^O (X^-) \quad \text{obtenemos:}$$

$$G_s^O (X^-) = G_{ag}^O (X^-) + ar^{-1} \quad (10a); \quad G_s^O (M^+) = G_{ag}^O (M^+) + br^{-1} \quad (10b)$$

(1) A. Laver, Electrochim Acta, 9 (1964) 1617

(2) V.A. Pleskov, Uspekhi Khim 16 (1947) 254

(3) A. Izmailov, J. Phy. Chem (Rus.) 34 (1960) 1142

(4) Feakins, J. Chem. Soc. 1963, 4734

CON
 ORIGEN

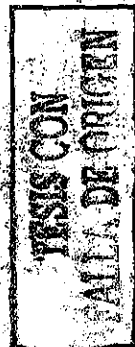
De Ligny y Alfenaar (1), mejoraron el método de extrapolación considerando que la energía libre de transferencia está compuesta de dos términos :

$$\Delta G_{tr} = \Delta G_{el} + \Delta G_{neu} \quad (11)$$

ΔG_{el} es la parte electrostática que está definida por la ecuación de Born; ΔG_{neu} es la parte neutra que corresponde a la contribución de una partícula no-cargada del mismo tamaño del ión. Ellos consideraron que ΔG_{neu} es proporcional a la sección transversal de la partícula, y sugirieron extrapolar la diferencia $\Delta G_{tr} - \Delta G_{neu}$ para $r^{-1} = 0$, con el objeto de minimizar cualquier discontinuidad. Los resultados que obtuvieron son muy exactos(1), y comprenden contribuciones muy significativas de ΔG_{neu} que se calculan a partir de la transferencia de los gases nobles isoelectrónicos .

d) Otra proposición que se hizo consistió en escoger un electrolito de referencia (2), para el que la energía libre de solvatación era dividida en dos partes iguales entre el anión y el catión. El electrolito de referencia consistía de un catión y anión grandes, simétricos e idénticos en tamaño, carga superficial, densidad, polarizabilidad y propiedades de solvatación, ya que los dos iones experimentan cambios en la energía libre de solvatación iguales. Los mas representativos son : tetrafenil borato de tetrafenilfosfonio (3); tetrafenil boruro de tetrafenilarsonio (4) y tetrafenil borato de tri-isoamil-n-butil amonio (2). Este último se ha recomendado para la evaluación de la conductancia de iones en solventes no acuosos, como tiene baja solubilidad en muchos solventes, esto lo hace conveniente para calcular las energías libres de solvatación sin usar actividades (5).

- (1) De Ligny y Alfenaar, Rev.Trav.Chim. 84 (1965)81;86 (1967)
- (2) O.Popovich, Anal.Chem. 41 (1969) 456 ,929
- (3) E.Grunwald, J.A.C.S. 82 (1960) 5801
- (4) A.J.Parker J.A.C.S. 89 (1967) 5549
- (5) R.M.Fuoss "J. Phy. Chem 68 (1964)



3. Solventes Mezclados .

Gran parte del trabajo se ha realizado con solventes - mezclados, en particular solventes orgánicos-agua. Las propiedades al equilibrio de solventes mezclados se manejan en términos de las propiedades termodinámicas de transferencia. La energía libre molar de transferencia de un electrolito - ΔG_{tr}° ya la hemos definido anteriormente (pág 10, ec. 3), - en genral caracteriza el cambio en la solvatación durante - la transferencia de un solvente a otro. En éste sentido podemos definir también a la entalpía, ΔH_{tr}° , a la entropía -- ΔS_{tr}° y al volumen de transferencia ΔV_{tr}° . las energías libres estándar experimentales de transferen-- cia de electrolitos, de agua a mezclas de agua-metanol han sido estudiadas particularmente por Feakins (1), y ha confir-- mado la aplicabilidad de la ec. de Born (ec. 6). En la Tabla II.4 se muestran los valores de las energías libres de --- transferencia de agua a metanol-agua.

T A B L A II.4

ΔG_{tr}° de agua a metanol-agua a 25°C en cal mol⁻¹ (2)

| | % metanol | | | | |
|-------------|-----------|-----|-------|------|------|
| electrolito | 10 | 20 | 43.12 | 68.3 | 90 |
| LiCl | 341 | 692 | 1520 | 2640 | 3980 |
| aCl | 454 | 922 | 2066 | 3560 | 5340 |
| KCl | 484 | 980 | 2256 | 3970 | 6540 |
| HCl | 180 | 353 | 701 | 1329 | 2748 |
| HBr | 125 | 219 | 438 | 914 | 2273 |
| HI | 58 | 138 | 12 | 233 | 1460 |

Han sugerido varios investigadores que dos son los princi-- pales efectos que contribuyen a la magnitud de las funcio-- nes termodinámicas de transferencia :

a) el ión afecta a la estructura del solvente

b) el ión tiene una energía potencial causada por la - interacción de su carga con la distribución compleja de la

(1) D.Feakins, Physico-Chemical processes in Mixed aqueous solvents, pág.71; Editor F.Franks 1967

(2) D.Feakins, J.Chem.Soc. 1966, 714

- carga en las moléculas del solvente .

24

La contribución estructural a la energía libre de transferencia se considera pequeña (debido al efecto de compensación entre la entropía y la entalpía de transferencia), cuando se compara con la gran contribución electrostática. Sin embargo, cualquier desviación de la linealidad que se presente, se podrá atribuir a la "contribución no electrostática". Los cambios que se han observado en la entalpía de transferencia en función de la composición del solvente mezclado son totalmente diferentes a las manifestadas por la energía libre de transferencia. Un análisis cuidadoso de las mezclas de agua-metanol se ha mostrado que el mejoramiento del orden tridimensional característico del agua pura, alcanza un máximo para una fracción mol de metanol entre 0.1 - 0.3, y a partir de aquí se presenta un rompimiento de la estructura(1).

Cuando se grafica la entalpía de transferencia en función del inverso del radio (r_C^{-1}), se presenta un máximo en la región denominada "estructuralmente crítica". Feakins sugirió que el máximo en la entalpía de transferencia en la región de mejoramiento de la estructura del solvente, se debe a la resistencia presentada por el solvente a la formación del sistema ión-solvente ordenado lo que está confirmado por la contribución entrópica .

Padova(2) sugirió un modelo específico, el modelo de esfera dura de un ión solvatado para correlacionar las propiedades aparentes de los electrolitos en solución. El ión solvatado se representa como una cavidad esférica en el solvente. Una coraza esférica dentro de la cavidad contiene al solvente y la carga del ión está dentro de ésta coraza. El gran campo electrostático en la superficie del ión, o en la superficie mas interna de la coraza de solvatación, causa saturación dieléctrica lo cual produce incompresibilidad de la coraza.

(1) F. Franks & D. C. Ives, Quart. Rev 20(1966), 1

(2) J. Padova, J. Chem. Phys. 40(1964), 691

28

El complejo ión-solvente se supone que está formado de una mol de soluto y n_1 moles de solvente. El volumen molar del electrolito solvatado V_s^0 , sin considerar al solvente, se -- puede representar mediante la ecuación :

$$V_s^0 = \phi V + n_1 V_1^0 \quad (12a)$$

y para dilución infinita :

$$V_s^0 = \phi V^\infty + n_1^\infty V_1^0 \quad (12b)$$

Para solventes mezclados, el número de solvatación n_1^∞ se -- puede suponer que es el mismo empleado para soluciones --- acuosas debido a los efectos de solvatación selectiva(1). El número de solvatación se puede determinar usando los siguientes procedimientos :

- 1) el método de la viscosidad, usando la ec.de Jones -- Dole(2).
- 2) el método de la movilidad usando una ecuación entre la conductividad equivalente a dilución infinita (Λ_1^∞) y el radio del ión solvatado (r_{is}) (3) (4).
- 3) El método de actividades usando la ec. de Glueckauf-Robinson-Stokes(5) () :

$$\log \gamma_{\pm}^{el} = \log \gamma_{\pm}^{el} + \left\{ (\bar{M}_s/1000)m.r(r+h-\nu)/2.3\nu(1+\bar{M}_s.m.r/10^3) \right\} + \left\{ (h-\nu)/\nu \right\} \log(1+\bar{M}_s.m.r/10^3) - (h/\nu) \log(1-\bar{M}_s.m.h/10^3) \quad (13a)$$

en donde γ_{\pm}^{el} es dado por la ec. extendida de Debye-Hückel

$$\log \gamma_{\pm}^{el} = -|Z_1 Z_2| A_{\gamma} I^{1/2} / (1 + B_{\gamma} I^{1/2}) \quad (13b)$$

$$A_{\gamma} = 1.8246 \cdot 10^6 \rho^{1/2} (DT)^{-3/2} \quad (13c)$$

$$B_{\gamma} = 50.29 \cdot 10^8 \rho^{1/2} (DT)^{-1/2} \quad (13ch)$$

h es el número de solvatación(moles de solvente unidas por mol de sal); r la razón de los volúmenes molares aparentes de la sal y del solvente ($r = \phi V_{sal} / \phi V_{solv}$); ν es el número de iones totales; \bar{M}_s es la masa molecular promedio del solvente; ρ es la densidad del solvente; I la fuerza iónica.

- (1) J.O.M.Bockris, Trans Faraday Soc. 47(1951)184
- (2) G.Jones & M.Dole, JACS, 51(1929),2050
- (3) R.Zwanzig, J.Chem.Phys., 38(1963),1603,1605
- (4) E.J.Passeron, J.Phys.Chem, 68(1964)2728
- (5) E.Glueckauf, Trans.Faraday Soc., 51(1955),1235

La ec. (13a) incorpora dos interacciones de alcance corto, el efecto de la solvatación del ión en la actividad y la molalidad del disolvente, y el efecto de la entropía de mezclado en exceso de las moléculas del solvente y de los iones solvatados.

La solvatación selectiva que muestran los electrolitos en solventes mezclados es una consecuencia directa de la interacción específica en el ión y uno de los componentes del solvente mezclado. Esto podemos definirlo como el cambio relativo en la composición del solvente mezclado en las vecindades de los iones y expresarlo como :

$$(n_1/n_2) / (n_1^0/n_2^0) = 10^\alpha \quad (14)$$

en donde n_1/n_2 representa la razón molar de los componentes en la vecindad del ión; n_1^0/n_2^0 es la razón molar en las condiciones iniciales de los componentes del solvente; α es el índice de solvatación selectiva(1). A Continuación formularemos la termodinámica para el problema de la selectividad.

De la primera ley y la ec. (8a) obtenemos:

$$dU = Tds + PdV + (1/4 \pi) \left(\int \bar{E} d\bar{D} \right) dv + \sum \mu_i dn_i \quad (15)$$

para un dieléctrico continuo en un campo electrostático la entalpía la podemos definir en la forma siguiente:

$$H^* = U + Pv - (v/4 \pi) \int \bar{E} \cdot d\bar{D} \quad (16a)$$

por diferenciación y sustituyendo la ec. (15) obtenemos:

$$dH^* = Tds + vdP - (v/4 \pi) \bar{E} d\bar{D} + \sum \mu_i dn_i \quad (16b)$$

en forma semejante para la energía libre de Gibbs :

$$dG^* = -SdT + vdP - (v\bar{E}/4 \pi) d\bar{D} + \sum \mu_i dn_i \quad (16c)$$

introduciendo la constante dieléctrica diferencial D_d (definida en la pág. 19) obtenemos :

$$dG^* = -SdT + vdP - (v D_d E/4 \pi) dE + \sum \mu_i dn_i \quad (16ch)$$

Como nuestro interés se encuentra definido para conocer la forma en que cambia la composición local en una mezcla de -

(1) J. Padova, J. Phys. Chem., 72(1968)692

-solventes por la acción del campo del ión. La ec. (16 ch) - para un sistema binario queda en la forma siguiente :

$$dG^* = -SdT + v dP - (vD_d E/4\pi) dE + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (16d)$$

por el teorema de reciprocidad de Euler :

$$(\partial \mu_1 / \partial E)_{P,T,n_1,n_2} = -(1/4\pi) \{ \partial (vD_d E / \partial n_1) \}_{P,T,E,n_2}$$

o en términos de las fracciones mol x_1 y x_2 tenemos:

$$(\partial \mu_1 / \partial E)_{P,T,x_1} = -(E/4\pi) \{ D_d \bar{V}_1 + x_2 v_m (\partial D_d / \partial x_1) \}_{P,T,E} \quad (17)$$

en donde $v_m = v/(n_1 + n_2)$; \bar{V}_1 es el volumen molar parcial del componente 1 .

Si definimos la funcional $\mu_1 = \mu_1(P, E, x_1)$ y diferenciando totalmente obtenemos :

$$d\mu_1 = (\partial \mu_1 / \partial P)_{E,T,x_1} dP + (\partial \mu_1 / \partial E)_{P,T,x_1} dE + (\partial \mu_1 / \partial x_1)_{P,T,E} dx_1 \quad (18a)$$

los cambios en la composición local producidos por el campo del ión se llevan a cabo a potencial químico constante, --- tanto adentro como afuera del campo, o sea $d\mu_1 = d\mu_2 = 0$, por lo tanto de la ec. (18a) obtenemos :

$$(\partial \mu_1 / \partial P)_{E,T,x_1} (\partial P / \partial E)_{\mu_1, \mu_2, T} + (\partial \mu_1 / \partial E)_{P,T,x_1} + (\partial \mu_1 / \partial x_1)_{P,T,E} (\partial x_1 / \partial E)_{\mu_1, \mu_2, T} = 0 \quad (18b)$$

usando la relación de Gibbs-Duhén :

$$x_1 (\partial \mu_1 / \partial x_1) + x_2 (\partial \mu_2 / \partial x_1) = 0 \quad (18c)$$

sustituyendo en (18b) obtenemos :

$$(\partial x_1 / \partial E)_{\mu_1, \mu_2, T} = (E v_m x_2 / 4\pi) (\partial D_d / \partial x_1)_{P,E,T} / (\partial \mu_1 / \partial x_1)_{P,E,T}$$

que dividiendo por x_1 se puede también escribir en la -- forma siguiente :

$$(\partial \ln x_1 / \partial E)_{\mu_1, \mu_2, T} = (E v_m / 4\pi) (\partial D_d / \partial n_1)_{P,E,T,n_2} * (\partial \mu_1 / \partial \ln x_1)_{P,E,T}^{-1} \quad (19a)$$

y en forma semejante para el otro componente :

$$(\partial \ln x_2 / \partial E)_{\mu_1, \mu_2, T} = (E v_m / 4\pi) (\partial D_d / \partial n_2)_{P, E, T, n_1} \times (\partial \mu_2 / \partial \ln x_2)_{P, E, T}^{-1} \quad (19b)$$

El cambio relativo de la composición por unidad de volumen producido por el campo dE; usando 19a y 19b tendremos:

$$1/v_m (\partial \ln(x_1/x_2) / \partial E) dE = (1/8\pi) (\partial \mu_1 / \partial \ln x_1)_{P, E, T}^{-1} \times \{ (\partial D_d / \partial n_1)_{n_2} - (\partial D_d / \partial n_2)_{n_1} \}_{P, E, T} d(E^2) \quad (20)$$

Y para el cambio en la composición en la vecindad del ión ($r = r_e$), comparada con la composición afuera del campo ($r = \infty$), tenemos :

$$\ln(x_1/x_2) - \ln(x_1^0/x_2^0) = (1/8\pi) \int_{r_e}^{\infty} 4\pi r^2 dr \int_0^{E_r} (\partial \mu_1 / \partial \ln x_1)_{P, E, T}^{-1} \{ (\partial D_d / \partial n_1)_{n_2} - (\partial D_d / \partial n_2)_{n_1} \} d(E^2) \quad (21a)$$

o también :

$$\ln(x_1/x_2) - \ln(x_1^0/x_2^0) = \frac{1}{2} \int_{r_e}^{\infty} r^2 dr \int_0^{E_r} (\partial \mu_1 / \partial \ln x_1)_{P, E, T}^{-1} \{ (\partial D_d / \partial n_1)_{n_2} - (\partial D_d / \partial n_2)_{n_1} \} d(E^2) \quad (21b)$$

Esta ecuación nos representa la expresión general para la separación de los solventes de la mezcla por los iones; en donde x_i^0 es el valor de x_i afuera del campo, r_e es el radio intrínseco del ión, y E_r es la fuerza del campo a la distancia r .

Resolveremos la ec. (21b) para el caso de solventes orgánicos que contienen un gran porcentaje de agua, en éste caso la actividad de ésta última es aproximadamente igual a la fracción mol del agua en el solvente. Se supondrá que la constante dieléctrica es una función de la fuerza del campo. En éste caso, $\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1$, y la ec. (21b) se transfor-

- ma en :

$$\ln(x_1/x_2) - \ln(x_1^0/x_2^0) = -(1/2RT) \int_{r_e}^{\infty} r^2 dr \int_0^{E_r} \{ (\partial D_d / \partial n_1)_{n_2} - (\partial D_d / \partial n_2)_{n_1} \}_{P, E, T} d(E^2) \quad (22)$$

Por otro lado, la energía libre de solvatación iónica a dilución infinita en un solvente mezclado la podemos escribir en la forma siguiente:

$$\Delta G = n_1 \Delta \bar{G}_1 + n_2 \Delta \bar{G}_2 \quad (23)$$

en donde $\Delta \bar{G}_i$ es la energía libre molar parcial de solvatación del ión con el componente i de la mezcla solvente.

De acuerdo con j. Padova (1): $(1/2) \int_{r_e}^{\infty} r^2 dr \int_0^{E_r} D_d d(E^2)$, r_e representa la parte electrostática de la energía libre de solvatación iónica. La parte $(1/2) \int_{r_e}^{\infty} D_d d(E^2)$ se puede considerar como la densidad de energía libre de solvatación iónica y la parte diferencial $\partial / \partial n_1 \{ \int_0^{E_r} D_d d(E^2) \}_{P, T, E, n_2} =$

$\{ \int_0^{E_r} (\partial D_d / \partial n_1)_{n_2} d(E^2) \}_{P, T, E}$ representa la densidad de -

la energía libre de solvatación iónica parcial del componente 1 en la mezcla. En consecuencia, el lado derecho de la ec. (22) podemos considerarlo como representación de la diferencia entre las energías libres de solvatación iónicas parciales de los componentes 1 y 2 de la mezcla binaria. Podemos escribir por tanto la ec. siguiente :

$$\ln(x_1/x_2) - \ln(x_1^0/x_2^0) = -(1/RT) (\Delta \bar{G}_1 - \Delta \bar{G}_2) \quad (24)$$

a partir de ésta última ecuación podemos definir " el índice iónico de solvatación preferencial α " que se definió en la ec. (14), en la forma siguiente :

$$\alpha = - (\Delta \bar{G}_1 - \Delta \bar{G}_2) / 2.3RT \quad (25)$$

combinando las contribuciones iónicas del electrolito - $(v_+ \text{ y } v_-)$, podemos obtener el "índice selectivo medio : $\bar{\alpha}$ "

$$\bar{\alpha} = (v_- \alpha_- + v_+ \alpha_+) / v = - (\Delta \bar{G}_1 - \Delta \bar{G}_2) / 2.3vRT \quad (26)$$

(1) j. Padova, J. Chem. Phys., 39, 1552 (1963)

en donde $\Delta\bar{G}_i$ es la energía libre molar parcial de solvatación del electrolito con el componente i de la mezcla solvente. La propiedad $\Delta\bar{G}_1 - \Delta\bar{G}_2$ es idéntica a la cantidad termodinámica dF_0/dz (rapidez de cambio del potencial químico con la composición del solvente binario), que definió Grunwald y colabs. (1). Podemos observar que la solvatación preferencial depende únicamente de la diferencia de energías libres molares parciales del electrolito para cada componente de la mezcla solvente, y el signo de $\bar{\alpha}$ determina la selectividad hacia el solvente: un índice positivo indica que el agua tiene prioridad en la solvatación, mientras que un índice negativo nos indica que la interacción específica es prioritaria entre el electrolito y el otro solvente.

Los valores calculados de $\bar{\alpha}$ se presentan en la tabla II.5.

T A B L A II.5

Valores de $\bar{\alpha}$ para diferentes solventes con referencia al agua.

| SAL | S o l v e n t e | | | | |
|-------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------|
| | CH ₃ OH | C ₂ H ₅ OH | C ₄ H ₉ OH | C ₅ H ₁₁ OH | 50% diox.-agu. |
| LiCl | 1.28 | 2.19 | 1.97 | 2.02 | 4.21 |
| NaCl | 1.28 | 1.83 | 3.07 | 4.71 | 5.06 |
| KCl | 1.28 | 2.38 | 3.98 | 4.22 | 5.06 |
| RbCl | 1.83 | 2.93 | 5.63 | 4.22 | 4.81 |
| CsCl | 1.83 | 2.67 | 3.26 | 3.67 | 4.58 |
| AgCl | 2.20 | 2.38 | | | |
| ZnCl ₂ | 4.40 | 5.86 | | | |
| CdCl ₂ | 3.98 | 4.51 | | | |

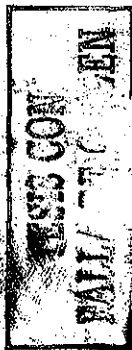
La solvatación selectiva se puede interpretar a partir de los datos de conductividad (2), de solubilidad (3), de las

(2) G. Atkinson, j.A.C.S., 82, 818 (1960); 86, 7 (1964)

(3) j.E. Ricci, j.A.C.S. 64, 2305 (1942); j. Phys. Chem. 62, 1961 (1958)

(1) Grunwald, j.A.C.S., 82 (1960), 5802

-- constantes termodinámicas de asociación(1)(2), de los números de transferencia(3), de la refracción molar(4), de -- las fuerzas electromotrices (5).



- (1) H.K.Bojenseh, j.Phy.Chem., 67,140 (1963)
- (2) R.M.Fuoss, j.Phy.Chem., 67,704,187 (1963)
- (3) R.K.Kay, j. Phy. Chem.,
- (4) J.Padova, Can.j.Chem., 43,458 (1965)
- (5) A.N.Izmailov, "Electrochemistry solutions", 1959
Kharkov University

III. ELECTROQUIMICA DE LA TRANSFERENCIA.

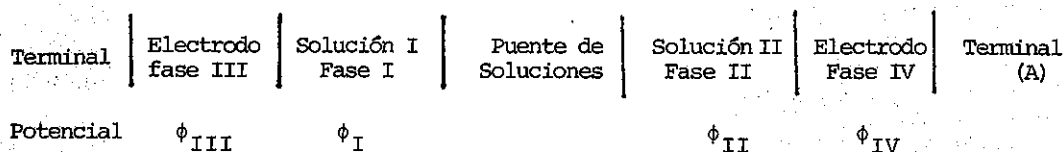
La FEM de una celda está determinada por los cambios en G que acompaña al flujo de corriente, si a ésta se le permite fluir. Si consideramos a la celda formada de dos medias celdas, el cambio en G será igual a la suma de las contribuciones de cada media celda.

Cuando un metal (o una aleación) está en contacto con un solvente, el escape de las cargas positivas hacia el solvente, deja una carga negativa en el metal. Se establece una doble capa eléctrica en la superficie de contacto entre el metal y el solvente. El trabajo requerido para tomar una carga positiva adicional hacia el solvente tiende a ser mayor que el trabajo que se debe hacer para llevar una carga del metal hacia la solución. Este aumento se opone al escape posterior de las cargas positivas hacia el solvente; de hecho la intensidad de la doble capa rápidamente alcanza un valor que establece un equilibrio de tal forma que el número de iones que salen del metal por segundo es igual al número de iones que regresan.

En cualquier celda galvánica, la fuerza electromotriz es la suma algebraica de las dobles capas presentes en la superficie de contacto entre los conductores.

La Diferencia de Potencial (DP) de un sistema proviene de las fronteras físicas entre dos fases, aunque el mecanismo de su formación no es necesariamente el mismo en cada caso particular, siendo dependiente de la naturaleza de las dos fases. El diagrama general para una celda de concentración con transferencia lo podemos escribir en la forma siguiente:

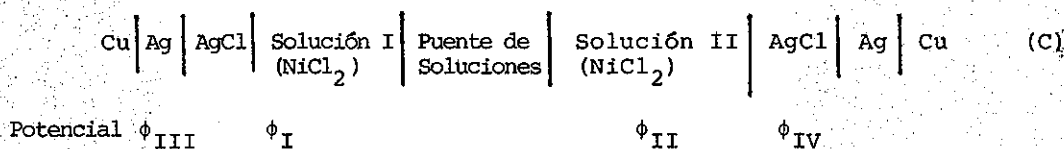
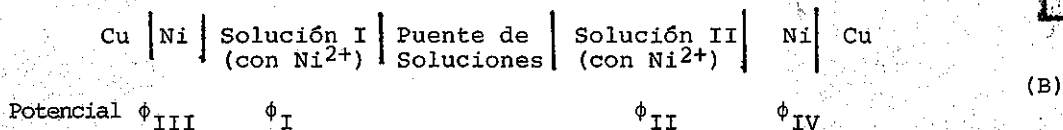
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Hay una diferencia de potencial eléctrico entre las dos terminales, y ésta, cuando se mide sin flujo de corriente, se denomina fuerza electromotriz (FEM) de la celda galvánica. Como la diferencia de potencial entre la terminal izquierda y el electrodo adjunto (fase III) es exactamente compensada por la DP entre la terminal derecha y el electrodo adjunto (fase IV), la FEM (ϕ) de la celda será:

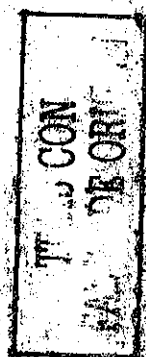
$$\phi = \phi_{IV} - \phi_{III} = (\phi_{IV} - \phi_{II}) + (\phi_I - \phi_{III}) + (\phi_{II} - \phi_I) \quad (1)$$

Ejemplos de celdas de concentración son:



En las dos celdas, las terminales son alambres de cobre. Para la celda (B) tenemos electrodos de primera clase (electrodos de Priquel); para la celda (C), electrodos de segunda clase (electrodos de plata-cloruro de plata).

En general, la DP entre dos puntos está definida por el trabajo eléctrico que se requiere para transportar la unidad de carga



desde un punto a otro. Si los dos puntos se encuentran en la misma fase, el trabajo de transferencia de carga será solamente eléctrico y el potencial entre los dos puntos se puede determinar; pero si los dos puntos se encuentran en fases diferentes, la transferencia de la unidad de carga de un punto a otro, implicará no solo trabajo eléctrico sino también trabajo químico, ya que los potenciales químicos de estas especies cargadas no son iguales en fases diferentes.

Para el equilibrio electroquímico, aplicado a las fases límites III/I y II/IV de la celda (A):

$$\varphi_I - \varphi_{III} = \frac{1}{z_i F} \{ (\mu_i)_{III} - (\mu_i)_I \} \quad (2a)$$

$$\varphi_{IV} - \varphi_{II} = \frac{1}{z_i F} \{ (\mu_i)_{II} - (\mu_i)_{IV} \} \quad (2b)$$

en donde F es la constante de Faraday; z_i o ν_i el número de carga o el potencial químico de la especie i.

Como los dos electrodos (fases III y IV) consisten del mismo material, obtenemos:

$$(\mu_i)_{III} = (\mu_i)_{IV} \quad (2c)$$

Obtendremos de todas las ecs. (2):

$$(\varphi_{IV} - \varphi_{II}) + (\varphi_I - \varphi_{III}) = \frac{1}{z_i F} \{ (\mu_i)_{II} - (\mu_i)_I \} = \frac{1}{z_i F} \int_I^{II} d\mu_i \quad (3)$$

La última expresión de paréntesis en la ec. (1), es:

NO SE
T. 15 CON

$$\phi_{II} - \phi_I = \Delta\phi_D \quad (4)$$

es la diferencia de potencial entre las soluciones II y I.

Si por simplicidad exponemos que el gradiente del potencial de difusión ($\text{grad } \phi_D$), tiene la misma dirección que el gradiente de concentración (y también que el $\text{grad } \mu_k$), en cada punto en el puente de soluciones, obtendremos:

$$\Delta\phi_D = \phi_{II} - \phi_I = - \frac{1}{F} \int_I^{II} \sum_k \tau_k d\mu_k \quad (5)$$

En donde τ_k o μ_k son los números de transporte reducidos ó número de Washburn o el potencial químico de cualquier especie k (cargada o no cargada). La suma es sobre todas las especies con excepción de la partícula tipo 1 que es considerada como el solvente. Combinando las ecs. (1), (3) y (5), obtenemos:

$$F\phi = \frac{1}{z_i} \int_I^{II} d\mu_i - \int_I^{II} \sum_k \tau_k d\mu_k \quad (6)$$

que es la fórmula general para las FEM medible de una celda de concentración con transferencia. El número de Washburn está relacionado con el número de transporte de Hittorf (t_i) por medio de las ecs.:

$$t_k = z_k \tau_k \quad (7a)$$

$$\sum_k t_k = 1 \quad (7b)$$

Sustituyendo en (6) obtenemos:

$$F \phi = \int_I^{\Pi} \sum_k t_k \left(\frac{1}{z_i} d\mu_i - \frac{1}{z_k} d\mu_k \right) \quad (8)$$

La FEM de un sistema electroquímico o celda, ϕ , se puede medir fácilmente, ya que corresponde a la diferencia de potencial entre dos puntos dentro de las mismas fases. La ϕ de la celda es igual a la suma de todas las diferencias de potencial:

- 1) El potencial superficial χ está definido como un potencial que representa el trabajo requerido para llevar la unidad de carga positiva desde el interior de la fase hasta un punto en el vacío situado en la vecindad inmediata de la superficie de la fase.
- 2) El potencial exterior ψ representa el trabajo necesario para llevar la carga negativa desde el infinito hasta un punto (ambos en el vacío), situado en las vecindades inmediatas de la superficie de la fase.
- 3) El potencial interior g se identifica con una diferencia de potencial correspondiente al trabajo hecho para traer la unidad de carga negativa desde el infinito en el vacío hasta la fase en estudio:

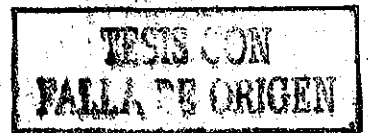
Para la fase β :

$$g^\beta = \chi^\beta + \psi^\beta \quad (9)$$

por otro lado la relación entre el potencial electroquímico μ_{eq} , el potencial químico μ y el potencial interior es:

$$(\mu_{eq})_i = \mu_i \pm z_i F g \quad (10)$$

Para la fase β :



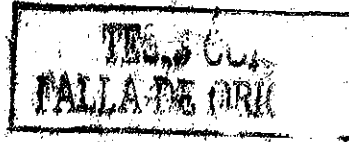
$$\mu_{eq_i}^{\beta} = \mu_i^{\beta} + z_i F x^{\beta} + z_i F \psi^{\beta} \quad (11)$$

Si definimos la cantidad α_i^{β}

$$\alpha_i^{\beta} = \mu_i^{\beta} + z_i F x^{\beta}$$

tendremos:

$$\mu_{eq_i}^{\beta} = \alpha_i^{\beta} + z_i F \psi^{\beta} \quad (12)$$



α es el potencial real, tiene dimensiones de energía al igual que μ

x, ψ y g tienen dimensiones de potencial eléctrico.

$\mu_{eq_i}^{\beta}$ es la energía de transferencia de la especie i cargada desde el infinito hasta un punto en el interior de la fase β .

μ_i^{β} energía de interacción de la partícula cargada i en la fase β con las partículas que forman esta fase.

x^{β} el cambio en la energía de la partícula cargada i al pasar a través de la doble capa dipolar en la superficie de la fase β .

ψ^{β} el cambio en la energía de la partícula cargada i causada por su interacción con la carga libre de la fase β .

El potencial de electrodo está constituido por cuatro tipos de potenciales:

- Potencial de Galvani debido a la diferencia entre los potenciales internos ($\chi_{M_2V} = -\chi_{VM_2}$)
- Potencial de Nernst debido a la diferencia entre los potenciales internos entre el metal y la solución (σ_{LM}).
- Potencial de Volta debido a la diferencia entre potenciales ex-

ternos de la fase α y β ($\psi_{\alpha\beta}$).

ch) Potencial Galvani a través de la interfase solución-solución ($g_{L_1L_2}$).

- i) Si las soluciones L_1 y L_2 corresponden a dos solventes diferentes e inmiscibles, se tiene el potencial de unión líquida.
- ii) Si las soluciones L_1 y L_2 difieren entre sí por la naturaleza o concentración del electrolito y no por la naturaleza del solvente.

En consecuencia el PE para una celda como la (B) estará dada por la expresión:

$$E = \chi_{VH_2} + g_{H_1H_2} + g_{H_1L_1} + g_{L_1L_2} + g_{L_2H_2} + \chi_{H_2V} \quad (13a)$$

como

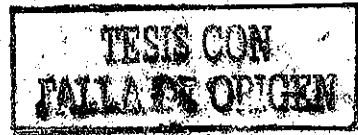
$$\chi_{H_2V} = - \chi_{VH_2}$$

tenemos:

$$E = g_{H_2H_1} + g_{H_1L_1} + g_{L_2H_2} + g_{L_1L_2} \quad (13b)$$

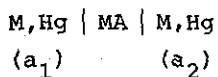
De aquí podemos definir dos tipos de celdas electroquímicas de las llamadas de concentración:

- 1) Celdas de concentración de primera clase, las cuales consisten de dos electrodos de la misma naturaleza química pero de diferentes actividades. En este caso el potencial de unión líquida $g_{L_1L_2}$ generalmente se desprecia. La ec. general es la siguiente:

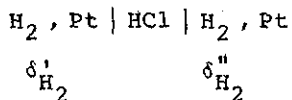


$$E = g_{M_2M_1} + g_{LM_2} + g_{LM_1} \quad (14a)$$

a) electrodos amalgamados



b) electrodos de gas

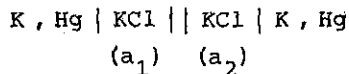


Más adelante hablaremos de este tipo de celdas.

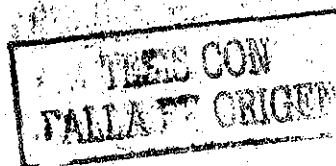
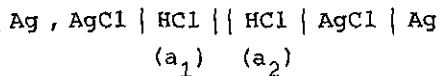
- 2) Celdas de concentración de 2a. clase, las cuales consisten de dos electrodos iguales sumergidos en soluciones con diferentes actividades. En este tipo de celdas se presenta una transferencia, por haber una unión líquida entre las dos soluciones, a través de la cual se transportan los iones, desarrollándose un potencial de difusión. La ec. general es:

$$E' = g_{M_2M_1} + g_{M_1L_1} + g_{L_2M_2} + g_{L_1L_2} \quad (14b)$$

a) Catiónicas



b) Aniónicas

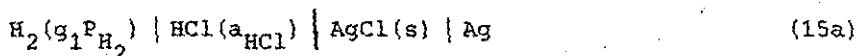


Las celdas electroquímicas se pueden dividir en dos clases:

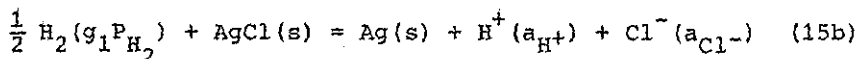
- a) Celdas químicas en donde la FEM se debe a la reacción química dentro de la celda.
 - 1) Sin transferencia.
 - 2) Con transferencia.
- b) Celdas de concentración en donde la FEM se debe a la disminución de la energía libre presentándose una transferencia de masa.
 - 1) Sin transferencia.
 - 2) Con transferencia.

Ejemplos:

a-1. Celda química sin transferencia



la reacción química:

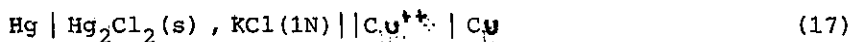


$$\begin{aligned} E_{\text{celda}} &= E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} \\ &= E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{HCl}}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} \end{aligned} \quad (16a)$$

Si $P = 1 \text{ atm.}$

$$\begin{aligned} E_{\text{celda}} &= E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{HCl}} \\ &= E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln (f_{\text{HCl}}^{\pm} m^{\pm}) \end{aligned} \quad (16b)$$

a-2. Celda química con transferencia.



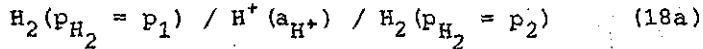
El contacto entre las dos soluciones a diferentes concentraciones o diferentes iones, o ambos, presentan un potencial de unión E_U . Este se debe a la difusión de los iones a través de la frontera entre las dos soluciones. Y si hay un gradiente de concentración entre los límites, los iones tienden a difundirse desde el lado de mayor concentración al de menor. Si los dos iones de un electrolito emigran con igual velocidad, esta difusión no causará complicaciones. Sin embargo, como este no es el caso en general, los iones más rápidos se mueven a través de los límites hacia los más lentos, presentándose una separación de cargas. Esta separación causa la formación de un potencial de unión que se mide experimentalmente junto con los dos potenciales de electrodo. Por lo tanto la FEM total de la celda será: $E = E_1 + E_2 + E_U$.

La manera más simple de formar una unión líquida entre dos soluciones es el juntar ambas sin mezclado, ésta constituye una unión estática.

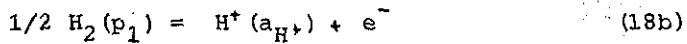
Sin embargo hay otro tipo de unión que se usa con más frecuencia, es el puente salino que utiliza cloruro de potasio 1N o saturado. Es una característica de las celdas químicas con transferencia el implicar en sus ecuaciones de la FEM las actividades de los iones en lugar de actividades medias del electrolito. Lo que representa un medio adecuado para la evaluación de actividades y coeficientes de actividades de iones individuales.

#2

b - 1 I. Celdas de concentración en el electrodo, sin transferencia.

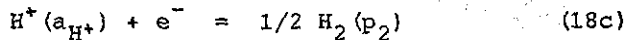


la reacción en el electrodo de la izquierda es :



$$\epsilon_{\text{H}_2}^0 = 0 ; \epsilon_1 = -(RT/F) \ln a_{\text{H}^+} / p_1^{1/2}$$

la reacción en el electrodo de la derecha es :



$$\epsilon_2 = -(RT/F) \ln p_2^{1/2} / a_{\text{H}^+}$$

combinando las dos ecuaciones obtenemos :

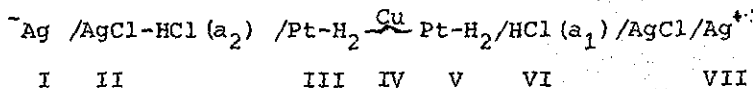
$$e = -(RT/2F) \ln p_2 / p_1 \quad (19)$$

La FEM resultante de la expansión depende solamente de las dos presiones y es independiente de la actividad de los iones hidrógeno.

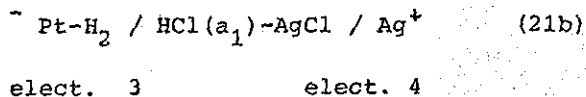
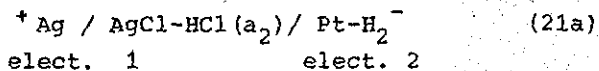
II. Celdas de concentración en electrolito.

Sin transferencia.

Supongamos la siguiente celda electroquímica:



que está formada por las dos celdas:



Si suponemos: $a_1 < a_2$

entonces: $|E_I| > |E_{II}|$

de tal manera que el proceso electroquímico espontáneo de I hace que la misma reacción ocurra en dirección inversa en II. En este sentido II funciona como celda electrolítica.

Al pasar 1 F de electricidad de I a II, desaparece 1 mol AgCl en el electrodo de Ag de I, depositándose 1 eq. de Ag⁰ y liberándose 1 eq. de Cl⁻ hacia la solución. En el electrodo de H₂, 1 eq. de H₂ pasa a H⁺ y en I la concentración total del electrolito aumenta en 1 eq. En la celda II el proceso inverso se presenta; en el electrodo de H₂, 1 eq. de H⁺ se descargan, mientras que en el electrodo de Ag se forma 1 mol de AgCl debido al paso de 1 eq. de Ag a Ag⁺ el cual reacciona con 1 eq. de Cl⁻ soltados por la descarga del H⁺. O sea que en II, 1 eq. de electrolito desaparece.

El proceso total es la suma de las reacciones que se presentan y consiste en el paso reversible e isotérmico de 1 mol de electrolito de la solución de mayor actividad a_2 hacia la de menor actividad a_1 .

$$\Delta G = 0.239 EF = - 2 RT \ln \frac{a_2}{a_1}$$

$$E = 2 \frac{RT}{0.239F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (22)$$

El mismo resultado se obtiene calculando la E total como la suma algebraica de las E de I y II.

$$E = (E_1 - E_3) + (E_5 - E_7) \quad (23a)$$

$$E_1 = E^\circ - \frac{RT}{0.239F} \ln a_{2Cl^-} \quad (23b)$$

$$E_3 = \frac{RT}{0.239F} \ln a_{2H^+} \quad (23c)$$

$$E_5 = \frac{RT}{0.239F} \ln a_{1H^+} \quad (23ch)$$

$$E_7 = E^\circ - \frac{RT}{0.239F} \ln a_{1Cl^-} \quad (23d)$$

$$E = 2 \frac{RT}{0.239F} \ln \frac{a_{1+}}{a_{2+}} \quad (24)$$

La E de cualquier celda de concentración sin transferencia con cualquier electrodo:

$$E = \frac{p}{q} \frac{RT}{0.239zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (25)$$

p → No. total de iones producidos por la disociación de una molécula de electrolito.

q → No. de iones (aniones o cationes) para los cuales los electrodos terminales son reversibles.

z → No. de cargas eléctricas involucradas, corresponde a la valencia de los iones con respecto a los cuales los electrodos terminales son reversibles.

B-2. Celdas de concentración con transferencia.

Supongamos la celda de hidrógeno siguiente:



la presión del H_2 en los electrodos es la misma

$$a_1 < a_2$$

El proceso espontáneo consiste en que la solución más concentrada tiende a diluirse, y es posible transformar el trabajo de dilución en trabajo eléctrico externo. El proceso es el siguiente:

- a) Un eq.-gm de H_2 pasa de elemento a estado iónico en la frontera a entre el electrodo y la solución.
- b) El proceso anterior se presenta en la frontera b pero entre las dos soluciones.
- c) Un ión-gm de H_2 se descarga en la frontera c entre la solución y el electrodo.

Dentro de la celda: la corriente + es representada por H^+ y van de la solución diluída a la concentrada (2 → 3).

Al pasar la corriente dentro de la media celda izquierda, se forman 1 eq.-gm de H^+ y al mismo tiempo $(1-t_-)$ eq. emigran hacia la media celda derecha atravesando la frontera b, permaneciendo t_- eq. de H^+ en receso en la media celda izquierda.

En la media celda derecha 1 eq. de H^+ se descargan y al mismo tiempo entran a la celda $(1-t_-)$ eq. provenientes de la media celda izquierda, habiendo una pérdida neta de t_- eq. de H^+ . Simultáneamente, t_- eq. de Cl^- emigran de la media celda derecha a la izquierda. El efecto total es equivalente a pasar t_- eq. de HCl de la media celda a alta concentración a la de más baja concentración. El cambio en ΔG para cada una de las dos especies iónicas

$$-t_- RT \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (27a)$$

y el total $- 2t_- RT \ln \frac{a_2}{a_1}$ (27b)

Si $\tau_{el} = 0.239EF = -2t_- RT \ln \frac{a_2}{a_1}$ (27c)

$$E_{cat} = 2t_- \frac{RT}{0.239F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (28)$$

E_{cat} indica que la celda es reversible con respecto a los cationes. Si fuese reversible con respecto a los aniones, tendríamos:

$$E_{an} = -2t_+ \frac{RT}{0.239F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (29)$$

Para el caso general de un electrolito con iones de valencia z

$$E_{cat} = \left(\frac{1}{z_+} + \frac{1}{z_-} \right) \frac{RT}{0.239F} t_- \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (30)$$

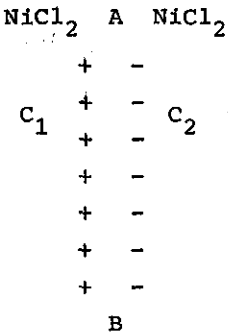
$$E_{an} = - \left(\frac{1}{z_+} + \frac{1}{z_-} \right) \frac{RT}{0.239F} t_+ \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (31)$$

En este tipo de celdas no hay transformación de energía química en τ_{el} externo, ya que la disminución reversible e isotérmica de la π_0 de una solución ideal no cambia su U . El τ_{el} externo es producido exclusivamente a expensas de la energía térmica de los alrededores.

Tensiones Eléctricas de Difusión Entre Soluciones de Electrolitos.

Las fronteras entre dos soluciones de electrolitos también

dan origen a una tensión eléctrica, no únicamente cuando los dos electrolitos son diferentes, sino también cuando siendo cualitativamente iguales, son cuantitativamente diferentes.



Consideremos dos soluciones de NiCl₂ a las concentraciones C₁ y C₂ (C₁ < C₂) y se encuentran en contacto a lo largo de la frontera A-B. Los electrolitos tienden a difundirse de la solución a la concentración C₂ (μ₂) hacia la solución con C₁ (μ₁). Es decir μ₂ > μ₁. Cada una de las dos especies químicas presentes se difunde independientemente, con una velocidad difusional que es característica de la especie y es proporcional a

las movilidades eléctricas respectivas y a la diferencia de concentraciones. Con NiCl₂, los iones Cl⁻ se difunden más rápidamente que los Ni²⁺, en consecuencia un exceso de iones Cl⁻ se generan en la solución más diluída, los cuales no son compensados por una correspondiente cantidad de Ni²⁺. Como los Cl⁻ están negativamente cargados, la solución más diluída tiende a cargarse negativamente con referencia a la más concentrada y por lo tanto se produce una tensión eléctrica entre los límites de la frontera A-B. Es decir, se forma inmediatamente una doble capa electroquímica, la cual opone una tensión eléctrica a la difusión posterior de los Cl⁻, mientras que ayuda a la de los iones Ni²⁺ hasta que las velocidades difusionales de las dos especies tienden a ser iguales. Este proceso difusional es irreversible. Cuando las dos soluciones son los electrolitos de dos medias celdas en circuito abierto, las dos especies iónicas emigrarán en la misma dirección. Esto no produce

un τ_{el} externo, porque el τ_{el} que se requiere para mover a los iones Cl^- a través de la doble capa es exactamente igual pero de signo opuesto al necesario para que pasen los iones Cl^- a través de la misma doble capa en la misma dirección. Cuando el circuito externo está cerrado y a la celda se le permite funcionar espontáneamente, el proceso tiende a hacerse reversible y los iones emigran en direcciones opuestas.

Si la cantidad de electricidad que pasa es 1 Faraday, se dividirá entre las dos especies iónicas en la proporción de t_- para los aniones Cl^- y $t_+ = (1-t_-)$ para los cationes Ni^{2+} . Como el proceso es reversible, la energía libre de Gibbs de la transformación es igual al trabajo externo, eléctrico calculado. O sea, $E_{DC}F$ (en donde E_{DC} es la tensión eléctrica de la "doble capa" electroquímica en la frontera entre las dos soluciones electrolíticas). El cambio en la energía libre para cada una de las dos especies iónicas es la diferencia entre los potenciales químicos de cada uno, en las dos soluciones, multiplicada por el número de iones que efectivamente se mueven. Es decir, para los aniones:

$$\begin{aligned} \Delta G_{an} &= t_- [(\mu_{an}^0 + RT \ln (a_{an})_{fin}) - (\mu_{an}^0 + RT \ln (a_{an})_{inic.})] \\ &= -t_- RT \ln \frac{(a_{an})_{inic.}}{(a_{an})_{fin}} \end{aligned} \tag{32}$$

y para los cationes:

$$\Delta G_{cat} = -(1-t_-)RT \ln \frac{(a_{cat})_{inic.}}{(a_{cat})_{fin.}} \tag{33}$$

El trabajo eléctrico total es igual al cambio total de la energía libre de Gibbs, que es igual a la suma de (32) y (33):

$$0.239 E_{DC} F = - (1-t_-) RT \ln \frac{(a_{cat})_{inic.}}{(a_{cat})_{fin.}} - t_- RT \ln \frac{(a_{an})_{inic.}}{(a_{an})_{fin.}}$$

$$\begin{aligned} E_{DC} &= - (1-t_-) \frac{RT}{0.239F} \ln \left(\frac{a_{inic.}}{a_{fin.}} \right)_{cat} - t_- \frac{RT}{0.239F} \ln \left(\frac{a_{inic.}}{a_{fin.}} \right)_{an} \\ &= \frac{RT}{0.239F} \left\{ (1-t_-) \ln \left(\frac{a_{fin.}}{a_{inic.}} \right)_{cat} - t_- \ln \left(\frac{a_{inic.}}{a_{fin.}} \right)_{an} \right\} \quad (34) \end{aligned}$$

Como las dos especies iónicas emigran en direcciones opuestas, la concentración final (aproximadamente la actividad final), de uno es igual a la concentración inicial (aproximadamente su actividad), del otro, es decir:

$$\begin{aligned} E_{DC} &= \frac{RT}{0.239F} \left\{ (1-t_-) \ln \left(\frac{a_{inic.}}{a_{fin.}} \right)_{an} - t_- \ln \left(\frac{a_{inic.}}{a_{fin.}} \right)_{an} \right\} \\ &= \frac{RT}{0.239F} (1-2t_-) \ln \left(\frac{a_{inic.}}{a_{fin.}} \right)_{an} \quad (35) \end{aligned}$$

$$\text{Como } t_- = \frac{\frac{U_-}{z_-}}{U_+ + U_-} \quad \text{y} \quad t_+ = \frac{\frac{U_+}{z_+}}{U_+ + U_-} \quad (36a \text{ y } b)$$

$$\begin{aligned} E_{DC} &= \frac{RT}{0.239F} (t_+ - t_-) \ln \left(\frac{a_{inic.}}{a_{fin.}} \right)_{an} \quad \text{para el ión } Cl^- \\ E_{DC} &= \frac{RT}{0.239F} \frac{(U_+/2) - U_-}{U_+ + U_-} \ln \left(\frac{a_{inic.}}{a_{fin.}} \right)_{Cl^-} \quad (37) \end{aligned}$$

Este cálculo es válido para dos soluciones a diferente concentración del mismo electrolito uni-divalente.

El paso de aniones de solución más concentrada (fase 2) a la solución más diluída (fase 1) es equivalente al paso de la corres-

-pendiente carga positiva en sentido inverso(1 → 2) y el signo de $RT/0.239F$ es positivo. Esto permite una tensión eléctrica negativa para $U_- > U_+$ (la solución diluida(fase1) es negativa con respecto a la solución concentrada(fase 2)). Henderson(1), derivó una ecuación para calcular la tensión difusional(doble capa) bajo la suposición de que la capa de difusión es de tal naturaleza, que el cambio en la concentración es lineal en la dirección de la difusión y que las actividades son iguales a las concentraciones.

Cuando dos soluciones que contienen iones con diferentes velocidades de migración se ponen en contacto, se produce una tensión eléctrica en la frontera; su cálculo es imposible y su determinación experimental presenta problemas. En general es preferible eliminar o disminuir ésta tensión mediante un arreglo experimental adecuado, como puede serlo el usar un puente salino(2) (3).

(1) Z.Physik.Chem. 59(1907),118; 63(1908),325
 (2) J.Electroanal. Chem. 1 (1960) 265
 (3) Trans. Faraday Soc. 53 (1957) 1618

III. ANALISIS TEORICO DE LAS CELDAS ELECTROQUIMICAS CON UNION LIQUIDA.

Hay dos tipos de uniones líquidas que se presentan en los estudios electroquímicos:

- i) las uniones Homoiónicas, que estan formadas por la yuxta posición de soluciones que difieren solamente en las concentraciones iónicas.
- ii) las uniones Heteroiónicas, que presentan diferencias en las especies iónicas.

Las potenciales de las uniones Heteroiónicas no se pueden definir termodinámicamente en una forma simple, lo cual implica la necesidad de eliminarlas si se presentan en una celda que se usa con propósitos termodinámicos.

Esta eliminación se ha tratado de realizar mediante procedimientos físicos y matemáticos, pero ello siempre implica la formulación de una hipótesis Extratermodinámica, la cual debe de justificarse con una base empírica (1) (2), (3), (4).

A continuación formularemos el problema en forma mas preciso:

En principio estamos interesados en establecer las condiciones de la estabilidad y reproducibilidad de las celdas en donde determi-

(1) J. Phy. Chem. 30, 433 (1926); 31,1478 (1927); 33, 842 (1929)
 (2) JACS, 52, 1315 (1930); 60, 1094 (1930)
 (3) A.J. Parker; JACS, 90, 3313-3319; 1968
 (4) " ; JACS, 94, 1148-1158; 1972.

namos las FEM. Para realizar esto podemos hacer una simplificación que consiste en suponer que los iones obedecen las leyes de las soluciones ideales; cualesquier desviación con respecto a la realidad de esta suposición quedaría definida como un "efecto salino". Esto afecta los valores absolutos de la FEM pero no su reproducibilidad y estabilidad. Otra suposición que podemos hacer, consiste en considerar a los iones univalentes; el caso de iones con diferentes valencias, lo único que introduce es la complicación de las fórmulas pero no se introduce ningun efecto fisico nuevo.



Sea m_i la concentración, μ_i el potencial químico, Z_i , la valencia, u_i la movilidad y t_i el número de transporte del ion i . El potencial dE_u de la unión líquido-líquido debido a la difusión entre una solución con la concentración m_i y otra con una concentración ligeramente diferente $m_i + dm_i$, es dado por:

$$- dE_u = \sum_i \frac{t_i}{Z_i} du_i \tag{1}$$

La suposición de que los iones obedecen las leyes de las soluciones diluidas implica:

$$\mu_i = RT \ln m_i + \mu_i^\circ \tag{2}$$

Sustituyendo en (1):

$$- dE_u = \frac{RT}{F} \sum_i \frac{t_i}{Z_i} \frac{dm_i}{m_i} \tag{3}$$

El número de transporte es definido por:

$$t_i = \frac{u_i m_i}{\sum_j u_j m_j} \tag{4}$$

Sustituyendo tenemos:

$$-dE_u = \frac{RT}{F} \frac{\sum_i \frac{u_i}{Z_i} dm_i}{\sum_i u_i m_i} \quad (5)$$

Si hay diferencias finitas en la concentración, la transferencia de iones será un proceso irreversible, y para poder aplicar la termodinámica a esta situación tendremos que suponer una capa de transición de composición intermedia que sería continuamente de la 1a a la 2a solución.

Si conocemos a cualquier tiempo la concentración en todos los puntos de la capa de transición, podemos integrar la ec. (5).

$$-E_u = \frac{RT}{F} \int_I^{II} \frac{\sum_i \frac{u_i}{Z_i} dm_i}{\sum_i u_i m_i} \quad (6)$$

En el caso de un electrolito 1-1: $m_+ + m_- = m$ y $Z_+ = +1$, $Z_- = -1$, por lo tanto:

$$-E_u = \frac{RT}{F} \frac{u_+ - u_-}{u_+ + u_-} \ln \frac{m^{II}}{m^I} \quad (7a)$$

En el caso de un electrolito 1-2: $m_+ = m$; $m_- = 2m$ y $Z_+ = +2$, $Z_- = -1$.

$$-E_u = \frac{RT}{F} \int_I^{II} \frac{\frac{u_+}{2} - u_-}{(u_+ + 2u_-)} d \ln m \quad (7b)$$

a integración no se puede efectuar sin el conocimiento de la variación de las concentraciones a lo largo de la capa de transición, o sea, el potencial de unión dependerá de la naturaleza de la unión, que describiremos a continuación.



A) El tipo de unión mas simple es el denominado "Capa de mezcla continua" que se define de la forma siguiente: 51

La composición en cualquier punto de la capa de transición es una combinación lineal de las composiciones de las soluciones extremos I y II, es decir, la solución en cualquier punto de la capa de transición se puede considerar como una mezcla con cierta proporción de las dos soluciones.

En las condiciones anteriores, la ec. (7b) se puede integrar directamente si tratamos las movibilidades como independientes de las concentraciones; en el caso general tendríamos:

$$- E_u = \frac{RT}{F} \frac{\sum_i \frac{u_i}{Z_i} (m_i^{II} - m_i^I)}{\sum_i u_i (m_i^{II} - m_i^I)} \ln \frac{\sum_i u_i m_i^{II}}{\sum_i u_i m_i^I} \quad (8)$$

expresión conocida como Ec de Henderson.

Para el caso representado por (7b) obtenemos:

$$- E_u = \frac{RT}{F} \frac{\left(\frac{u^+}{2^+} - u^- \right)}{(u^+ + 2u^-)} \ln \frac{m^{II}}{m^I} \quad (9)$$

Si las soluciones I y II presentan conductividades específicas iguales, es decir

$$\sum_i u_i m_i^I = \sum_i u_i m_i^{II} = \kappa_E$$

la ec. (8) queda indeterminada; en este caso la resolución de la ec. nos produce:

$$- E_u = \frac{RT}{F} \int_0^1 \frac{\sum_i \frac{u_i}{Z_i} (m_i^{II} - m_i^I)}{\kappa_E} d\lambda$$

$$- E_u = (RT/F) \left\{ \sum_i u_i / z_i (m_i^{II} - m_i^I) \right\} / \kappa_E \quad (10)$$

y de la ec. (7b) podemos obtener :

$$- E_u = (RT/F) \{ (u_+ / 2 - u_-) (m^{II} - m^I) \} / \kappa_E \quad (11a)$$

y también obtenemos :

$$- E_u = (RT/F^2) \{ (1/2) \lambda_+^0 - \lambda_-^0 \} (m^{II} - m^I) / \kappa_E \quad (11b)$$

Si suponemos que las movilidades iónicas en las dos soluciones son iguales a las conductividades iónicas a dilución infinita, tendremos de la ecuación (8) lo siguiente:

$$- E_u = (RT/F) (U_I - V_I) - (U_{II} - V_{II}) / (U_I^1 + V_I^1) - (U_{II}^1 + V_{II}^1) \ln (U_I^1 + V_I^1) / (U_{II}^1 + V_{II}^1) \quad (12)$$

en donde :

$$\begin{aligned} U &= \sum C_+ \lambda_+^\infty \\ V &= \sum C_- \lambda_-^\infty \\ U^1 &= \sum C_+ \lambda_+^\infty |z_+| \\ V^1 &= \sum C_- \lambda_-^\infty |z_-| \end{aligned}$$

Si la solución II es una solución saturada de cloruro de potasio a 25°C (C = 4.2 M), obtenemos :

$$\begin{aligned} U_{II}^1 - V_{II}^1 &= (\lambda_+^\infty - \lambda_-^\infty) C_{\text{satd.}} \\ &= (73.5 - 76.3) C \\ &= -2.8 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 C (\text{mol dm}^{-3}) (1 \text{ dm}^3 / 10^3 \text{ cm}^3) \\ &= -2.8 \cdot 10^{-3} C \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ mol} = -11.76 \\ U_{II}^1 + V_{II}^1 &= (\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty) C_{\text{satd.}} \\ &= 149.8 \cdot 10^{-3} C \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ mol} = 629.16 \end{aligned}$$

$$E_u = 0.059157 \{ (U_I - V_I) + 11.76 \} / \{ (U_I^1 + V_I^1) - 629.16 \} \log (U_I^1 + V_I^1) / 629.16 \quad (13a)$$

TRANS CON
 FALLA DE ORIGEN

Si la solución I es de cloruro de níquel, obtenemos :

$$E_u = 0.059157 \left\{ (\lambda_{Ni}^{\infty} - \lambda_{Cl}^{\infty})C + 11.76 / (2\lambda_{Ni}^{\infty} + \lambda_{Cl}^{\infty})C - 629.16 \right\} \\ \log \left\{ (2\lambda_{Ni}^{\infty} + \lambda_{Cl}^{\infty})C / 629.16 \right\} \\ = 0.059157 \left\{ (11.76 - 22.3C) / (184.3C - 629.16) \right\} \\ \log \{ 184.3 C / 629.16 \} \quad (13b)$$

B) Un segundo tipo de unión es la denominada "Unión con difusión restringida", que podemos definirla en la forma -- siguiente : la composición del líquido se mantiene constante artificialmente, sujeta a la restricción - los iones se difunden libremente entre A y B, hasta alcanzar un estado - estacionario - . Corresponde al modelo propuesto inicialmente por Planck(1) y mas tarde elaborado por Pleijel.

C) Un tercer tipo es la denominada "Unión con difusión libre ", que podemos caracterizarla de la siguiente manera: la capa de transición inicialmente es muy delgada cuando la comparamos con la distancia que existe entre los dos elec-- trodos, de tal manera que se presenta una difusión no res-- tringida. En éstas condiciones la longitud de la capa de -- transición se aumenta continuamente. En una simetría cilíndrica, la tensión entre las dos soluciones es independiente del tiempo. Esta ha sido discutida ampliamente por Taylor - (2) .

Ha continuación propondremos la solución que ha sido - ~~propuesta~~ propuesta por Guggenheim(3) .

(1) D.A.MacInnes: The Principle of Electrochemistry

Dover Pub. 1961, pág. 233-236

(2) H.Taylor, J.Phys. Chem. 31(1927) 1478

(3) Guggenheim; J.A.C.S. ,52, (1930),1335

TESIS CON
 FALTA DE ORIENTE

Para iones del tipo i la ec. de movimiento es:

$$V_i = u_i \left[- \frac{\partial \mu_i}{\partial x} - z_i e \frac{\partial \psi}{\partial x} \right] \tag{14a}$$

en donde ψ es el potencial eléctrico en el plano x

La ec. diferencial general de difusión de iones es:

$$\frac{\partial m_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[u_i m_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} + u_i m_i z_i e \frac{\partial \psi}{\partial x} \right] \tag{14b}$$

De la ec. (5) obtenemos:

$$- e \frac{\partial \psi}{\partial x} = RT \frac{\sum_i z_i u_i \frac{\partial m_i}{\partial x}}{\sum_i u_i m_i} \tag{14c}$$

sustituyendo (14c) en (14b) obtenemos:

$$\frac{\partial m_i}{\partial t} = RT u_i \frac{\partial^2 m_i}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} \left[u_i m_i z_i RT \frac{\sum_i z_i u_i \frac{\partial m_i}{\partial x}}{\sum_i u_i m_i} \right] \tag{14ch}$$

habrá tantas ecs. del tipo (14 ch) como iones hayan en la solución

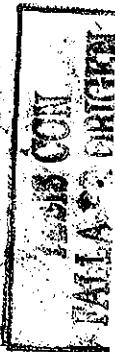
Las condiciones frontera son:

$$\text{para toda } x \quad \begin{cases} m_i = m_i^0 + \Delta_i & \text{para } x = + \infty \\ m_i = m_i^0 - \Delta_i & \text{para } x = - \infty \end{cases}$$

$$\text{en donde } 2 m_i^0 = m_i^I + m_i^{II}$$

$$2 \Delta_i = m_i^{II} - m_i^I$$

y l es la longitud inicial de la capa de transición cuya naturaleza será accidental e irreproducible



58

La solución es de tal forma que m_i es una función de x^2/t o

$$x/2\sqrt{t} = y$$

$$\frac{\partial^2 m_i}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 m_i}{\partial y^2} \times \frac{1}{4t}; \quad \frac{\partial m_i}{\partial t} = - \frac{dm_i}{dy} \times \frac{y}{2t}$$

Sustituyendo en (14ch) obtenemos:

$$- 2 t \frac{dm_i}{dy} = RTu_i \frac{d^2 m_i}{dy^2} - \frac{d}{dy} \left\{ RTu_i m_i Z_i \frac{\sum_j RTu_j \frac{dm_j}{dy} - \sum_j RTu_j m_j}{\sum_j RTu_j m_j} \right\} \quad (15)$$

Guggenheim (1) concluyó que las medidas realizadas de FEM, la unión por difusión libre presenta valores que difieren en decimas de milivolt de los producidos por la capa de mezcla continua.

Una vez que hemos definido la naturaleza de la unión líquido, analizaremos el problema global de la FEM de una celda con unión líquida.

En general, la FEM de una celda viene dada por:

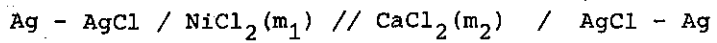
$$E = E_{em} + E_{um} + (E_{ey} + E_{uy}) \quad (16)$$

en donde E_{em} y E_{ey} se refieren al potencial de electrodo en su parte ideal y la corrección correspondiente, en la misma forma E_{um} y E_{uy} pero en este caso a la unión líquida. La suma de los dos términos E_y se pueden determinar aunque cada uno en forma independiente sea indeterminado, es mas, esta suma siempre se

(j) JACS, 52, 1335, (1930)

NO REPRODUCIR

transformar en una expresión que contenga γ_{\pm} . Ilustraremos con un ejemplo lo anterior :



Para esta celda tenemos lo siguiente :

$E_1 = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}^I$, $E_2 = -E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}^{II}$

$E_0 = - \frac{RT}{F} \int_I^{II} \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i$

$E_0 = - \frac{RT}{F} \left\{ \int_I^{II} \frac{t_{Ni^{2+}}}{2} d \ln a_{Ni^{2+}} a_{Cl^-}^2 - t_{Cl^-} d \ln a_{Cl^-} + \frac{t_{Ca^{2+}}}{2} d \ln a_{Ca^{2+}} a_{Cl^-}^2 \right\}$

como $t_{Cl^-} = 1 - t_{Ni^{2+}} - t_{Ca^{2+}}$

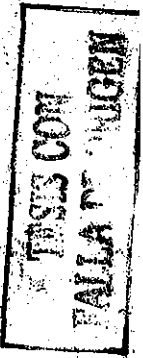
sustituyendo en la ecuación anterior obtenemos :

$-E_0 = \frac{RT}{F} \int_I^{II} \left\{ \frac{t_{Ni^{2+}}}{2} d \ln a_{Ni^{2+}} a_{Cl^-}^2 + \frac{t_{Ca^{2+}}}{2} d \ln a_{Ca^{2+}} a_{Cl^-}^2 - \ln \frac{a_{Cl^-}^{II}}{a_{Cl^-}^I} \right\}$

Por lo tanto el potencial total de la celda será dado por :

$E = - \frac{RT}{2F} \left\{ \int_I^{II} t_{Ni^{2+}} d \ln a_{Ni^{2+}} a_{Cl^-}^2 + \int_I^{II} t_{Ca^{2+}} d \ln a_{Ca^{2+}} a_{Cl^-}^2 \right\}$ (17)

Las cantidades no termodinámicas $a_{Ni^{2+}}$, a_{Cl^-} y $a_{Ca^{2+}}$ en la ecuación (17), podemos reemplazarlas por las actividades iónicas medias termodinámicas a_{NiCl_2} y a_{CaCl_2} , usando las siguientes expresiones :



60

$$a_{\text{NiCl}_2}^3 = a_{\text{Ni}} a_{\text{Cl}}^2 \text{ y } a_{\text{CaCl}_2}^3 = a_{\text{Ca}} a_{\text{Cl}}^2$$

y usando los coeficientes de actividad medios iónicos obtenemos:

$$a_{\text{NiCl}_2}^3 = m_{\text{Ni}} m_{\text{Cl}}^2 \gamma_{\pm}^3 \quad ; \quad a_{\text{CaCl}_2}^3 = m_{\text{Ca}} m_{\text{Cl}}^2 \gamma_{\pm}^3$$

y sustituyendo en (17), obtenemos:

$$-E = \frac{RT}{2F} \left[\int_I^{II} \frac{t_{\text{Ni}}}{m_{\text{Ni}} m_{\text{Cl}}^2 \gamma_{\pm}^3} d(m_{\text{Ni}} m_{\text{Cl}}^2 \gamma_{\pm}^3) + \int_I^{II} \frac{t_{\text{Ca}}}{m_{\text{Ca}} m_{\text{Cl}}^2 \gamma_{\pm}^3} d(m_{\text{Ca}} m_{\text{Cl}}^2 \gamma_{\pm}^3) \right] \quad (18)$$

La ec. (18) contiene únicamente cantidades medibles experimentalmente, no coeficientes de actividad iónicos individuales, pues estos no son conceptos operacionales y son completamente innecesarios para el tratamiento adecuado de la termodinámica de la celda con unión líquida.

Para integrar la ec. (16), se requiere información con respecto a la variación de punto a punto de la concentración, ya que los valores de los números de transferencia y de los coeficientes de actividad dependen de la concentración total de las soluciones I, II y de la proporción en que estas soluciones se mezclen; esto último lo podemos calcular a través de la ec. de Henderson.

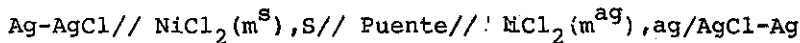
El problema ~~en la determinación~~ de coeficientes de actividad de un ion en un solvente en la transferencia de cationes o aniones desde un solvente de referencia (H_2O), hacia otro solvente (agua metanol), implica la necesidad de hacer una serie de suposiciones extratermodinámicas con el fin de obtener resultados confiables. En la literatura se mencionan las que han logrado mantenerse hasta ahora.

Se mencionó en las páginas 20-22, las diferentes suposiciones extratermodinámicas que se utilizan en el análisis de la transferencia de los iones de un electrolito, desde un solvente (1) hasta un solvente (2).

Dado que las hipótesis de Feakins y Parker representan dos buenas posibilidades para el análisis del comportamiento en éste tipo de procesos, será las que se analicen teóricamente en ésta sección.

1.- Como mencionamos anteriormente, el método de extrapolación de Feakins está basado en el hecho de que la regla de estados correspondientes se aplica entre los procesos de solvatación e hidratación .

Supongamos la celda siguiente :



la fuerza electromotriz de la celda es expresada por la ecuación :

$$E = E_m^0 + (3k/2) \log(m^{\text{S}}/m^{\text{ag}}) + (3k/2) \log(\gamma_{\pm}^{\text{S}}/\gamma_{\pm}^{\text{ag}}) \quad (19)$$

en donde $k = 2.3026 \text{ RT/F}$

Para el cálculo del coeficiente de actividad usaremos la ecuación de Huckel para altas concentraciones :

$$\log f = -\{Az_1 z_2 I^{1/2} / (1 + a^0 \beta I^{1/2})\} + B \cdot I \quad (20a)$$

en donde B es una constante que toma en cuenta el cambio de la constante dieléctrica D con la concentración. Por otro lado, la relación entre f y es dado por la ecuación :

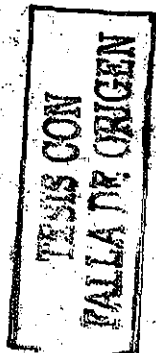
$$f = \gamma (1 + 0.001 \cdot \nu m M_s) \quad (20b)$$

$$\log f = \log \gamma + \log(1 + 0.001 \cdot \nu m M_s) \quad (20c)$$

sustituyendo (20a) en (20c) obtenemos :

$$\log \gamma_{\pm} = -\{Az_{+} z_{-} I^{1/2} / (1 + a^0 \beta I^{1/2})\} + B \cdot I - \log(1 + 0.001 \cdot \nu m M_s) \quad (21a)$$

Para el NiCl_2 : $\nu = 3$, $I = 3m$; para Ni^{2+} $a^0 = 4.86 \text{ \AA}$ por lo tanto, la ec.(21a) quedará en la forma siguiente:

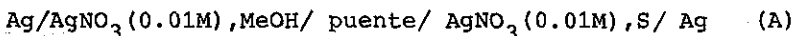


62
 2. Parker expresó la suposición extratermodinámica en términos de la solvatación del catión plata, debido a que los productos de solubilidad K_{ps}^{MeOH} y K_{ps}^S de las sales de plata poco solubles AgX se pueden medir fácilmente por potenciometría(1). Por lo tanto $\log^{MeOH} \gamma_X^S$ se puede calcular a partir de la ecuación :

$$\log(K_{ps}^S / K_{ps}^{MeOH}) (AgX) = \log^{MeOH} \gamma_{Ag^+}^S + \log^{MeOH} \gamma_X^S \quad (25)$$

siempre y cuando conozcamos el valor del primer término del lado derecho. A partir de esto podemos obtener los valores de $\log^{MeOH} \gamma_{A^+}^S$ y $\log^{MeOH} \gamma_B^S$, para todos los iones en la medida en que se realicen medidas de las fuerzas electromotrices de los electrolitos AX y AB .

La otra ventaja que reporta el conocimiento de $\log^{MeOH} \gamma_{Ag^+}^S$ consiste en la facilidad para evaluar los potenciales de unión líquida entre el metanol y el solvente S a partir de mediciones de la FEM para la celda siguiente :



(el puente que se usa está formado por una solución saturada de picrato de tetraetil amonio en $MeOH, S$ o la mezcla). El potencial de unión líquida E_u se calcula usando la ec.:

$$\Delta E = 0.0591 \log^{MeOH} \gamma_{Ag^+}^S - E_u \quad (26)$$

Conocidos los valores de E_u , el método electroquímico se puede usar para obtener las energías libres de transferencia de los solutos de interés, siempre y cuando las otras medias celdas con el mismo par de solventes presenten E_u bastante semejantes.

Parker supone, que $E_u = 0$ para la celda (A), cuando el disolvente S sea agua o formamida y el solvente de referencia sea metanol ($MeOH$).

(1) Parker, J.A.C.S., 89(1967), 3703

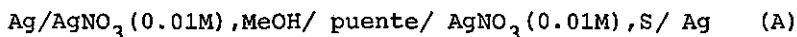
TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

2. Parker expresó la suposición extratermodinámica en términos de la solvatación del catión plata, debido a que los productos de solubilidad K_{ps}^{MeOH} y K_{ps}^S de las sales de plata poco solubles AgX se pueden medir fácilmente por potenciometría(1). Por lo tanto $\log^{MeOH} \gamma_X^S$ se puede calcular a partir de la ecuación :

$$\log(K_{ps}^S / K_{ps}^{MeOH}) (AgX) = \log^{MeOH} \gamma_{Ag^+}^S + \log^{MeOH} \gamma_X^S \quad (25)$$

siempre y cuando conozcamos el valor del primer término del lado derecho. A partir de esto podemos obtener los valores de $\log^{MeOH} \gamma_{A^+}^S$ y $\log^{MeOH} \gamma_{B^-}^S$, para todos los iones en la medida en que se realicen medidas de las fuerzas electromotrices de los electrolitos AX y AB .

La otra ventaja que reporta el conocimiento de $\log^{MeOH} \gamma_{Ag^+}^S$ consiste en la facilidad para evaluar los potenciales de unión líquida entre el metanol y el solvente S a partir de mediciones de la FEM para la celda siguiente :



(el puente que se usa está formado por una solución saturada de picrato de tetraetil amonio en MeOH, S o la mezcla). El potencial de unión líquida E_u se calcula usando la ec.:

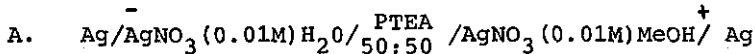
$$\Delta E = 0.0591 \log^{MeOH} \gamma_{Ag^+}^S - E_u \quad (26)$$

Conocidos los valores de E_u , el método electroquímico se puede usar para obtener las energías libres de transferencia de los solutos de interés, siempre y cuando las otras medias celdas con el mismo par de solventes presenten E_u bastante semejantes.

Parker supone, que $E_u = 0$ para la celda (A), cuando el disolvente S sea agua o formamida y el solvente de referencia sea metanol (MeOH) .

(1) Parker, J.A.C.S., 89(1967), 3703

De acuerdo con lo expresado anteriormente, a continuación formularemos las celdas electroquímicas básicas que se requieren para la evaluación de las energías libres de transferencia a la temperatura de 25°C usando el procedimiento de Parker .



del trabajo de Parker se tienen los siguientes datos :

$$E = 90 \text{ mV} ; E_u = -40 \text{ mV} ;$$

$$\log \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{MeOH}}}{\gamma_{\text{Ag}}^{\text{MeOH}}} = 1.5 \pm 0.2$$

$$\log \left(\frac{K_{\text{ps}}^{\text{ag}}}{K_{\text{ps}}^{\text{MeOH}}} \right) = \log a_{\text{Ag}^+}^{\text{M}} + \log a_{\text{Cl}^-}^{\text{M}}$$

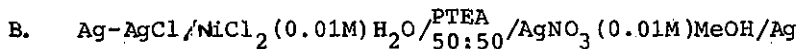
de ésta ec. obtenemos :

$$\begin{aligned} \log a_{\text{Cl}^-}^{\text{M}} &= \log (1.79 \times 10^{-10} / 7.9 \times 10^{-14}) - 1.4 \\ &= 1.953 \end{aligned}$$

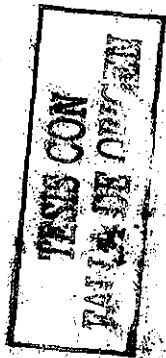
del trabajo de Feakins obtenemos los datos :

$$\log 10\% \gamma_{\text{Ag}^+}^{\text{M}} = 0.625$$

$$\begin{aligned} \log 10\% \gamma_{\text{Cl}^-}^{\text{M}} &= \log \left(\frac{K_{\text{ps}}^{10\%}}{K_{\text{ps}}^{\text{M}}} \right) - \log 10\% \gamma_{\text{Ag}^+}^{\text{M}} \\ &= \log (1.09 \times 10^{-10} / 7.94 \times 10^{-14}) - 0.625 \\ &= 2.513 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{ac}} &= E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\text{o}} - E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\text{M}} - k \log a_{\text{Ag}^+}^{\text{M}} \\ &\quad + 2k \log 0.01 a_{\text{Cl}^-}^{\text{M}} - E_u' \quad (27) \\ &= 0.224 - 0.764 - 1.5k - 4k + 2k \times 1.953 - E_u' \\ &= -0.7562 - E_u' \end{aligned}$$



C. Ag-AgCl / NiCl₂ (C'), ag // AgNO₃ (0.01M, MeOH / Ag

$$\begin{aligned} \Delta E_{ac, C'} &= {}^{ag} E_{Ag/AgCl}^{\circ} - {}^M E_{Ag/AgCl}^{\circ} - k \log {}^{ag} \gamma_{Ag^+}^M \\ &\quad + 2k \log C' {}^{ag} \gamma_{Cl^-}^M - E_u'' \quad (28) \\ &= 0.2224 - 0.764 - 1.5k + 2k(\log C' + 1.953) - E_u'' \\ &= -0.2153 + 0.2724 \log C' - E_u'' \end{aligned}$$

CH. Ag-AgCl / NiCl₂ (0.01M), 10% / $\frac{PTEA}{10\%}$ / AgNO₃ (0.01M) MeOH / Ag

$$\begin{aligned} \Delta E_{10\%} &= {}^{10\%} E_{Ag/AgCl}^{\circ} - {}^M E_{Ag/AgCl}^{\circ} - k \log {}^{10\%} \gamma_{Ag^+}^M \\ &\quad + 2k \log 0.01 {}^{10\%} \gamma_{Cl^-}^M - E_u'' \quad (29) \\ &= 0.2153 - 0.764 - 0.625k - 4k + 2k \times 2.513 \\ &\quad - E_u'' \\ &= -0.4941 - E_u'' \end{aligned}$$

D. Ag-AgCl / NiCl₂ (C), 10% // AgNO₃ (0.01M), MeOH / Ag

$$\begin{aligned} \Delta E_{10\%, C} &= {}^{10\%} E_{Ag/AgCl}^{\circ} - {}^M E_{Ag/AgCl}^{\circ} - k \log {}^{10\%} \gamma_{Ag^+}^M \\ &\quad + 2k \log C {}^{10\%} \gamma_{Cl^-}^M - E_u'' \quad (30) \\ &= 0.2153 - 0.764 - 0.625k + 2k(\log C + 2.513) \\ &\quad - E_u'' \\ &= 0.05072 + 0.2724 \log C - E_u'' \end{aligned}$$

E. Relacionando las celdas (CH) y (D) obtenemos la celda siguiente :

Ag-AgCl / NiCl₂ (0.01M), 10% / $\frac{PTEA}{10\%}$ / NiCl₂ (C), 10% / AgCl-Ag

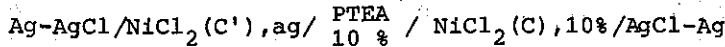
TESIS CON
 DATA DE ORIGEN

66

La fuerza electromotriz de ésta celda es :

$$\begin{aligned} \Delta E_{0.01, C}^{10\%} &= E_{10, C} - E_{10\%} \\ &= \{ (0.05072 + 0.2724 \log C - E_u''') \\ &\quad - (-0.4941 - E_u'') \} \\ &= 0.5448 + 0.2724 \log C + (E_u'' - E_u''') \quad (31) \end{aligned}$$

F. Relacionando las celdas (C) y (D) podemos obtener la siguiente celda :



la fuerza electromotriz de la celda será :

$$\begin{aligned} \Delta E_{ag}^{10\%} &= \{ \Delta E_{10\%, C} - \Delta E_{ag, C'} \} \\ &= \{ (0.05072 + 0.2724 \log C - E_u''') \\ &\quad - (-0.2153 + 0.2724 \log C' - E_u'') \} \\ &= 0.2661 + 0.2724 \log(C/C') + (E_u'' - E_u''') \quad (32) \end{aligned}$$

La energía libre de transferencia de una mol de soluto -- será dado por :

$$\Delta G_{tr}^{\circ}(\text{NiCl}_2) = \{ \Delta G_{ac} - \Delta G_s \} = F \cdot \Delta E_{ag}^{10\%} \quad (33)$$

Finalmente por sustitución tenemos :

$$\begin{aligned} \Delta G_{tr}^{\circ}(\text{NiCl}_2) &= 96487 \{ 0.2661 + 0.2724 \log(C/C') \\ &\quad + (E_u'' - E_u''') \} \quad (34) \end{aligned}$$



IV. DISCUSION EXPERIMENTAL.

INTRODUCCION EXPERIMENTAL .

Este trabajo originalmente se formuló para determinar los coeficientes de actividad de los componentes de una solución ternaria constituida por: metanol-agua-cloruro de níquel. Se pensó en el cloruro de níquel por la configuración tan definida que presentan sus solvatos, y además porque existe un interés muy especial en estudiar las interacciones ión-solvente y solvente-solvente para la serie: a) Fe,Co,Ni b) MeOH,EtOH, PrOH,BuOH .

El método que se había seleccionado para la determinación de los coeficientes de actividad, fue el de la depresión del punto de solidificación de las soluciones involucradas, mediante una técnica que fue cuidadosamente diseñada en el renglón de equipo. Se había escogido un procedimiento potenciométrico a través de un sistema de termopares que se construyó para éste propósito (se formó una termopila constituida por 20 uniones de termopares de ---hierro-constantan).

Una vez que se tuvo todo el equipo disponible, la DES recibió en esos momentos un termómetro de Cuarzo, por lo -- que se modificó sustancialmente el procedimiento que se -- emplearía para medir la temperatura. Paralelamente se -- construyó totalmente un calorímetro para las determinaciones del punto de solidificación.

A continuación se procedió a calibrar y comprobar sensibilidad y precisión, poniendo a funcionar todo el equipo -- con soluciones acuosas de cloruro de potasio, para las -- cuales se disponía información suficiente para realizar lo mencionado arriba.

En la sección IV de la parte experimental I, se describen algunos de los datos que se obtuvieron mediante la técnica de depresión del punto de solidificación para soluciones acuosas de cloruro de potasio, para soluciones -

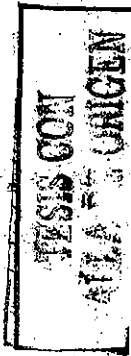
TESIS CON
PARTIDA DE ORIGEN

de metanol-agua y para soluciones de metanol-agua-cloruro de potasio. También se muestra la curva de fases que representa el comportamiento del metanol-agua y las curvas de enfriamiento del sistema : $\text{KCl-MeOH-H}_2\text{O}$.

Una vez que se logró definir la precisión del calorímetro construido, se encontró que era lo suficientemente sensible como para reproducir los datos reportados en la literatura.

Previamente se estudió una serie de mezclas frigoríficas que se requerían para el sistema bajo estudio; observamos que para un 70% en masa de metanol se requerían temperaturas tan bajas como -120°C , lo cual solo era posible obtenerlo mediante la mezcla de nitrógeno líquido con pequeñas cantidades de metilciclohexano, sin embargo, existía una limitante muy fuerte para poder realizar el trabajo en estas condiciones y consistía en que el límite inferior del termómetro de cuarzo era de -80°C , por lo que solamente podíamos emplear concentraciones de metanol menores del 45% en masa, ya que para estas concentraciones la temperatura de solidificación de la solución era del orden de -70°C y si adicionamos el cloruro de potasio correspondiente nos encontraríamos en el límite de trabajo del termómetro de cuarzo. En estas circunstancias consideramos que las concentraciones de metanol que era posible trabajar utilizando esta técnica eran: 10%, 20%, 30% y 40% en masa como máximo de metanol.

Por otro lado, en la literatura se menciona que para concentraciones de metanol mayores de 25% en masa, se inicia una disminución de la solvatación de los iones y una tendencia muy marcada a fortalecerse la estructura del solvente, manifestándose la estabilidad máxima en el intervalo de 45 - 65 % en masa de metanol. Esto nos llevó a pensar en la necesidad de conocer el diagrama de fases del sistema $\text{NiCl}_2\text{-MeOH-H}_2\text{O}$, para conocer con precisión



dos cosas :

- 1) definir la región en la que era posible trabajar y que se manifestara la solidificación del sistema ternario .
- 2) definir la región en la que el ión níquel estaba solvatado por seis moléculas de solvente, y de éstas cuántas eran de agua y cuántas de metanol.

Pero nos encontramos con el hecho de que el diagrama de fases para éste sistema no estaba reportado en la literatura. Esto implicó la necesidad de replantear el trabajo original.

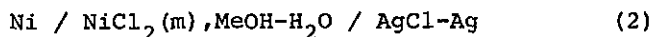
Tal replanteamiento tenía que hacerse teniendo como limitante el equipo que en esos momentos se disponía. En éste sentido la solución resultaba inmediata, pues teníamos un equipo completo de potenciometría y en consecuencia la técnica que se debería de usar sería una técnica potenciométrica y ésta se encuentra involucrada dentro de las técnicas utilizadas por la electroquímica para determinar los coeficientes de actividad.

Una pregunta resultaba inmediata : qué se requiere para determinar por potenciometría a los coeficientes de actividad?. En primer lugar, debemos disponer de una celda reversible gobernada por : $\Delta G = - nFE$ (en donde ΔG es el cambio en la energía libre de Gibbs, n es el número de Faraday de electricidad que pasa a través de la celda, F es la constante de Faraday y E es la fuerza electromotriz de la celda). En segundo lugar, se requiere que la celda pueda analizarse dentro de cualquiera de los dos grandes grupos en que éstas son divididas: a) celdas sin unión líquida en donde tenemos dos o mas potenciales de Galvani (el potencial interno), producidos por las interfases sólido-sólido y sólido-líquido. b) celdas con unión líquida que están caracterizadas por la presencia de una --

frontera interfacial localizada en el área de contacto entre dos soluciones diferentes, esto genera un potencial de unión líquida (de naturaleza difusional). En tercer lugar, que fuese posible determinar el potencial de unión líquida. Y finalmente en cuarto lugar, es necesario que en las medidas realizadas se utilice para el electrolito el mismo estado estándar para cada solvente. En este caso particular el solvente de referencia será el agua (por utilizarse la hipótesis extratermodinámica de Feakins).

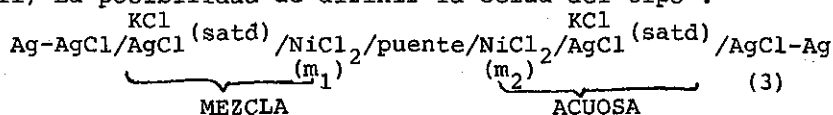
Es muy importante analizar en forma independiente la segunda condición que ha sido mencionada arriba. Desde el punto de vista práctico era posible contar con dos posibilidades para diseñar el trabajo experimental, a saber:

- i) la posibilidad de definir dos celdas del siguiente tipo:



en la sección V de resultados se reportan los coeficientes de actividad, calculados mediante la ec. de -- para las soluciones acuosas y la mezcla acuosa - metanólicas al 10 % .

- ii) La posibilidad de definir la celda del tipo :



celda que nos permite estudiar la termodinámica de -- transferencia del cloruro de níquel de agua a agua-metanol de acuerdo con la siguiente relación: $\Delta X_{tr} = S_{X^o} - ag_{X^o}$ (en donde ΔX_{tr} es la propiedad termodinámica de transferencia de un electrolito, S_{X^o} y ag_{X^o} , -

son las propiedades termodinámicas estándar del electrolito en la mezcla S y en el agua respectivamente).

Es precisamente la determinación de ΔG_{tr}° lo que nos permite entender las interacciones electrolito-solvente, y como el efecto neto de la reacción en la celda es la -- transferencia de $NiCl_2$ del agua al otro solvente, entón-- ces el potencial estándar de ésta doble celda será dado -- por la diferencia de potencial estándar de la semicelda -- acuosa $^{ag}E^{\circ}_{NiCl_2}$ y la semicelda con el otro solvente ---

$S^{\circ}_{E_{NiCl_2}}$. Termodinámicamente expresamos lo anterior en la

$$\text{forma siguiente : } \Delta G_{tr}^{\circ}(NiCl_2) = 2F(^{ag}E^{\circ} - S^{\circ}_{E^{\circ}}) \quad (4)$$

es cierto que estamos interesados en la evaluación de los coeficientes de actividad del $NiCl_2$, pero no debemos de olvidar que éste se encuentra disociado (total o parcialmente), en el solvente empleado, y al usar un procedimiento electroquímico para la determinación estamos implicando la movilización de partículas ionizadas, y en -- éste sentido estaremos laborando en el nivel de transporte iónico, esto nos lleva directamente al tercer requerimiento, o sea, que el segundo y tercer requerimientos estan interrelacionados. Sin embargo, termodinámicamente -- es imposible determinar el valor del coeficiente de actividad de solvatación de un ión individual, pues está implicado la transferencia de carga eléctrica en la que interviene un trabajo eléctrico que se suma a la variación de la energía de solvatación del ión. Este trabajo depende del estado del potencial eléctrico interno de cada una de las dos fases que se estudian. Guggenheim propuso usar el potencial electroquímico que considera al potencial eléctrico interno del medio, el cual genera una cantidad denominada potencial de unión líquida, que no es mas que un -- potencial de difusión. En la sección II y III se analiza lo último que hemos expresado.

Esto nos lleva a formular una expresión para éste potencial de difusión E_u del siguiente tipo :

$$E_u = - \int_1^2 \sum (t_i/z_i) \text{ dln } m_i \gamma_i \quad (5)$$

en donde z_i, m_i, t_i, γ_i , son respectivamente la valencia, la molalidad, el número de transporte y el coeficiente de actividad del ión i .

De la ec(5) se observa que E_u no se puede evaluar ya que implica determinar el valor de γ_i , y no podemos evaluar γ_i sin conocer E_u ; o sea, se presenta un problema que solo se puede resolver en la medida en que se cumpla con cualquiera de las siguientes condiciones :

- (A) conocer la distribución de las concentraciones C_i en la capa de transición.
- (B) disponer de los valores de los coeficientes de actividad γ_i con la ayuda de suposiciones extratermodinámicas.

La condición (A) se analiza entre las ecuaciones (1) a (18) de la sección III, y la condición (B) a través de las ecs.(19) hasta (34) de la misma sección. La condición (A) nos permite ubicar a nuestro sistema dentro de la teoría de Henderson de "la capa de mezcla continua" lo que facilita el cálculo aproximado mediante la ec.(13b) de la sección III(pág. 56). Por otro lado la condición(B) también nos permite ubicar al sistema dentro de una estructura teórica. Pero la diferencia esencial entre (A) y (B), reside en que (B) nos formula una serie de procedimientos metodológicos con mayor o menor fundamento teórico que nos permite calcular con cierta sencillez las energías libres de transferencia. En éste contexto quedan ubicadas las hipótesis extratermodinámicas de Feakins y Parker. En éste trabajo, hemos supuesto que por la concentración de metanol con que se operó, es posible aceptar como totalmente válida a la hipótesis de Feakins.

SECCION EXPERIMENTAL I.

I. Procedimiento de purificación de reactivos.

En la segunda sección de la parte experimental - se hace una descripción del procedimiento seguido, particularmente en I-A, B, CH .

II. Procedimiento de plateado de frascos Dewar.

Los frascos Dewar fueron hechos en el taller de soplado de vidrio de la Facultad, sus dimensiones son las siguientes : diám. = 90 mm ; longitud = 215 mm . Posteriormente se platearon usando la técnica siguiente :

i) se hizo una limpieza con mezcla crómica que se preparó con las siguientes cantidades: 30 gr. $K_2Cr_2O_7$ y 1000 cm.³ de H_2SO_4 al 98% .

ii) se limpió con una mezcla de potasa alcohólica que se preparó usando las cantidades siguientes: 1 mol de KOH y 1000 cm.³ de C_2H_5OH del 98% .

iii) Se lavó con agua corriente durante 10 veces y después con agua destilada durante 5 veces.

iv) Se dejó que se secaran, mientras tanto se prepararon las soluciones para el plateado de la manera siguiente:

a) se disuelven 5 gr. de $AgNO_3$ en 300 c.m.³ de H_2O destilada y se adiciona amoníaco diluido hasta que empiece a formarse un precipitado (se presenta una coloración café oscura). Se adiciona poco a poco una cantidad pequeña de amoníaco hasta que el precipitado inicie la redisolución pero no en su totalidad. A continuación se adiciona la solución de potasa (por cada 10 gramos de KOH se usan 100 c.m.³ de H_2O destilada), se agita y si es necesario se filtra.

b) la solución reductora se prepara en la forma siguiente: se disuelve 1 gr. de $AgNO_3$ en 50 c.m.³ de H_2O destilada y se pone en 500 c.m.³ de agua hirviendo. Se disuelven 0.83 gr. de sal de Rochelle (tartrato de sodio y potasio), en 50 c.m.³ de agua destilada y se adiciona a la

solución que está hirviendo. Se continua la ebullición por media hora hasta que se presente en el fondo del matraz - un precipitado pulvurulento de color grisáceo. Se filtra en caliente y se adiciona agua para hacer 500 c.c. .

v) Para platear se usan volúmenes iguales de las dos soluciones anteriores mezclados en la cantidad global requerida (el volumen anular del Dewar se habrá determinado -- previamente). Una película delgada se obtiene en un minuto, sin embargo se dejaron en reposo los frascos con la solución alrededor de dos horas.

vi) Se dejaron escurrir y se llevaron al taller de soplado de vidrio para que fuesen evacuados y sellados

III. Recipientes contenedores de frascos Dewar.

Estos recipientes fueron hechos especialmente para los frascos Dewar, y son de las siguientes características : material - aluminio ; diámetro - 93 mm ; longitud - 247 mm ; espesor - 4.5 mm . La pared interior fue bruñida para evitar problemas de adhesiones peligrosas. Se colocó en el fondo del cilindro una lámina de hule --- natural con las dimensiones siguientes: diámetro - 85 mm espesor - 5.5 mm .

Dentro de los cilindros de aluminio así preparados se pusieron los frascos Dewar, los cuales contenian un cilindro anular que ajustaba firmemente a la celda térmica --- dentro del frasco. Las dimensiones del cilindro anular -- son: diámetro interior - 45 mm ; diámetro exterior - 70mm longitud - 36 mm .

IV. Celdas Térmicas.

Las celdas térmicas son de vidrio Pyrex con las dimensiones siguientes : diámetro interior - 50 mm ; longitud - 206 mm ; espesor - 2.5 mm

V. Medición de la temperatura.

Se utilizó un termómetro de cuarzo de Hewlett- -- Packard modelo 2801 A. Se comprobó su calibración con un

baño de hielo-agua(usando agua bidestilada para los dos estados), la ΔT promedio obtenida fue de 0.0020, usando una resolución de 0.0001 °C .

VI. Medición de la concentración.

Se usaron dos técnicas para medir la concentración

- a) la curva de concentración en función de la densidad v.s. índice de refracción.
- b) la curva de % en masa v.s. conductividad eléctrica de la solución.

En el primer caso: las densidades se obtuvieron mediante la técnica del picnómetro usando las correcciones correspondientes. El índice de refracción se obtuvo mediante un refractómetro de inmersión de la marca Carl Zeiss; posteriormente las lecturas se obtuvieron con un refractómetro de Abbe marca Carl Zeiss, debido a que éste requiere una cantidad de muestra relativamente pequeña.

En el segundo caso: las masas se obtuvieron directamente usando la balanza analítica. La conductividad eléctrica se midió usando un puente de conductividad, en la sección II se describe el procedimiento seguido, en particular en IV-A.

VII. Determinación del coeficiente de actividad.

El método que se usó para la determinación indirecta de los coeficientes de actividad fue por depresión del punto de solidificación.

- a) Se redeterminaron algunos puntos para la solución acuosa de cloruro de potasio.
- b) Se determinó la depresión del punto de solidificación de soluciones acuoso-metanólicas de cloruro de potasio.
 - (i) se prepararon dos soluciones acuosas de metanol - caracterizadas por las propiedades que se reportan en la sección de resultados.
 - (ii) A partir de las soluciones mencionadas se prepararon soluciones de KCl.

I.- Procedimientos de purificación de reactivos.

A) Obtención del metanol.

Se empleó metanol de la casa Baker, el cual se purificó adicionándole la cantidad necesaria de sodio metálico (enfriando con hielo), para que reaccione con el agua presente. A continuación se destiló en una columna; y del destilado obtenido se eliminó entre el 10 y el 20% del total en cabezas y colas(1).

La conductividad del metanol obtenido fue de 5×10^{-7} mhos cm^{-1} .

Cuando se empleó resina amberlita MB-1 (mezcla de IR-400 aniónica y IR-120 catiónica), la conductividad que se obtuvo fue de 2×10^{-8} mhos cm^{-1} .

Por cromatografía se obtuvo una pureza de 99.1 %. El índice de refracción obtenido con un refractómetro de inmersión a la temperatura de 25°C fue de 1.3287 (el reportado en las TCI es 1.3323 (2)).

B) Obtención del cloruro de níquel.

Se utilizó cloruro de níquel hexahidratado de Baker, el cual se recrystalizó dos veces ; en la primera se empleó agua destilada con HCl , y en la segunda se empleó agua desmineralizada. Se comprobó que no se manifestaba acidez residual en la solución final(pH = 5.4).

C) Obtención del cloruro de potasio.

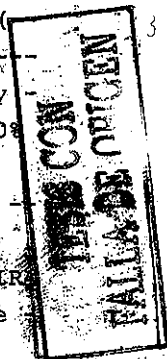
Se utilizó KCl R.A. de Baker, el cual se recrystalizó tres veces de soluciones con agua de conductividad y finalmente se secó a 160°C en una estufa marca Fisher modelo 48.

CH) Obtención del agua de conductividad.

Se estudiaron varias posibilidades para obtener agua de conductividad, las mas adecuadas fueron:a) desmineralización del agua de una primera destilación y b) una se-

(1) E.Friedman; JACS, 83,4050(1961)

(2) Inter. Critical Tables vol VII pág 66-67



- gunda destilación con Ba(OH)₂.

i) Agua de la primera destilación.

Se utilizó el procedimiento clásico que consiste en emplear agua de la línea a la que se adiciona KMnO₄ y KOH (ambos Q.P.) destilándose en un destilador especial como se ilustra en la Fig. IV-1. La conductividad del agua obtenida fue de 2.6 micromhos cm⁻¹.

ii) Agua de la segunda destilación .

Se utilizó un aparato adaptado para éste propósito, que se ilustra en la Fig. IV-2. La conductividad del agua obtenida fue de 1.8 micromhos cm⁻¹.

iii) Agua de la primera destilación a través de un intercambiador iónico usando resina .

a) Se utilizó resina marca Dowex con la formulación siguiente: 1 parte DW 50x8 y 2 partes DW 1x8; la conductividad del agua obtenida fue de 1.15 micromhos cm⁻¹.

b) En el tratamiento normal se utilizó Amberlita IR-120 y IRA - 402 de la casa Rohm & Haas, mezcladas en las mismas proporciones que en el caso anterior. La conductividad fue: mínima 0.3 micromhos cm⁻¹ y máxima 0.94 micromhos cm⁻¹ .

c) También se probó un cartucho de resina de la casa Illinois Water Treatment Co. (IWT) modelo I , La conductividad del agua obtenida fue de 1 micromho cm⁻¹

En todos los casos la purificación se hizo(salvo el caso (c)), en una columna de vidrio y la regulación del flujo se llevó a cabo mediante una bomba peristáltica Master Flex de Cole - Parmer de flujo variable.

II.- Procedimiento para la preparación de las soluciones.

Los solventes mezclados se prepararon a partir de los componentes purificados pesando una mezcla de ellos en una balanza analítica con una capacidad de 2.000 Kg marca -- Bosch, de tal manera que se obtuvo la molalidad deseada. La composición del solvente se aproximó hasta 0.1 % .

Las soluciones de cloruro de níquel se prepararon a -- partir del agua de conductividad y de la mezcla de solventes mencionada anteriormente; mediante diferencia de pesa



-das utilizando una balanza de alta sensibilidad marca --
Mettler modelo H y matraces de 100 cm³.

III. Preparación de los electrodos de Ag-AgCl.

En la técnica electroquímica que empleamos, pudimos ob--
servar que la preparación de los electrodos representaba --
una variable fundamental para la obtención de resultados --
confiables y reproducibles .

i) Preparación de los electrodos de Ag-AgCl.

Se limpia con lija(cinco ceros) un alambre de platino
previamente soldado a un tubo de vidrio y ligeramente lami
nado. Se hierve en HNO₃ concentrado durante 5 minutos y --
después se lava con agua destilada. El electrodo de Pt así
preparado se cubre con una película fresca de plata de ---
acuerdo con la técnica siguiente :

a) Se trata una solución de AgNO₃(3.5 g/l) con una solu--
ción diluida de KCN agitando constantemente hasta que el
primer precipitado formado de AgCN se redissuelva. Se ha suge
rido el procedimiento contrario en la adición de los reacti
vos, lo que asegura que no se presente un exceso de cianuro.

b) Preparada la solución anterior, se coloca el electrodo
de Pt usándolo como cátodo y una lámina de Ag que se usa co
mo ánodo. Se hace pasar una corriente de 0.6 - 1.0 mA a tra
vés del sistema durante dos o dos horas y media. La superfi
cie queda cubierta con la capa de plata que ha sido deposita
da; se coloca toda la noche en amoniaco concentrado, se lava
con agua destilada y se guarda en agua de conductividad.

c) El electrodo plateado se sumerge en una disolución 0.1
N de HCl y se oxida anódicamente manteniendo la corriente --
entre 0.2 y 0.3 mA durante 1 hora; el cátodo es un alambre -
de Pt sumergido en la misma disolución. La coloración viole
ta-grisáceo del cloruro de plata formado resulta ser la ade
cuada(1). El electrodo de Ag-AgCl se lava con agua destilada
y se guarda en agua de conductividad durante 24 horas y fi
nalmente en una solución 0.2 M de KCl.

ii) Preparación de electrodos de níquel.

Estos se obtuvieron en forma de laminillas del metal --
suministrado por Baker en presentación tipo "balín", por el

(1) Janz & Ives ; Reference Electrodes pág. 205

78

RECIBIDO CON
FECHA DE ORIGEN

laminado de estos.

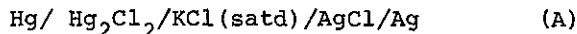
Posteriormente se realizó un desengrasado con tricloroetileno; y finalmente un decapado electroquímico en la forma siguiente :

a) se prepara una solución que contiene 20 g de NaOH, 15 g de Na_2CO_3 , ambos Q.P., y colocados en 1 l. de agua destilada.

b) Manteniendo una temperatura de 60°C y utilizando al --- electrodo de Ni como cátodo y un electrodo de Pt como ánodo, se hace pasar una corriente de 12 A/dm^2 durante 3 minutos.

iii) Control de los electrodos de Ag-AgCl.

Se ha observado que la mayoría de los electrodos cons--- truidos y colocados en una solución de KCl 0.05 M presentaban después de 24 horas una FEM constante al compararlos contra --- un electrodo de calomel comercial (en solución saturada de --- KCl), modelo S30080 - 15C Sargent-Welch. De acuerdo con lo --- anterior es posible formular la siguiente celda :



para el electrodo de calomel el potencial es dado por:

$$E_{\text{Cl}^- / \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = 0.2678 - 0.0592 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (1)$$

para una solución saturada de KCl(1) :

$$E_{\text{Cl}^- / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}} = 0.2412 \text{ V}$$

de la ec. (1) tendremos por lo tanto : $\log a_{\text{Cl}^-} = 0.4493$.

Por otro lado, el potencial para el electrodo de Ag-AgCl - es dado por la expresión siguiente :

$$E_{\text{Cl}^- / \text{AgCl} / \text{Ag}} = 0.2224 - 0.0592 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (2)$$

sustituyendo $\log a_{\text{Cl}^-}$ en la ec.(2) obtenemos que :

$$E_{\text{Cl}^- / \text{AgCl} / \text{Ag}} = 0.1958 \text{ V}$$

Por lo tanto para la celda (A) la fuerza electromotriz será - dada por : $E = 0.2412 - 0.1958 = 45.4 \text{ mV}$

En consecuencia, para aceptar un electrodo de Ag/AgCl el cri- terio que hemos seguido consistió : son aceptados aquellos - electrodos que tengan valores comprendidos en el intervalo

$$E = 45.4 \pm 0.5 \text{ mV} .$$

(1) Ives & Janz; Reference Electrodes; Tabla 3-V pág. 159

79

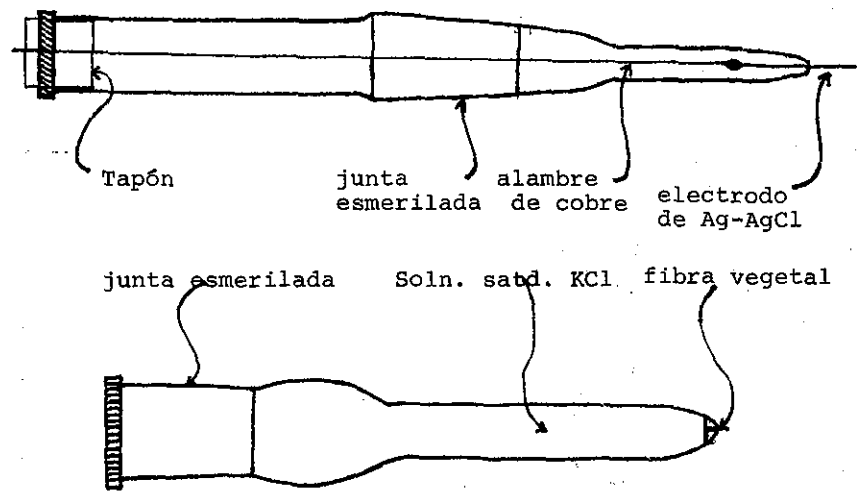
SON
TABLA 3-V ORIGEN

C) Construcción de la media celda Ag/AgCl/KCl (sata).

La media celda está constituida por un recipiente de vidrio Pyrex de 10 mm de diámetro y 100 mm de longitud, con un tapón en uno de los extremos y que sostiene al electrodo -- de Ag/AgCl éste se encuentra sumergido en la solución saturada de KCl y AgCl. El otro extremo del tubo hace el contacto eléctrico mediante una fibra vegetal que lo atraviesa (de -- 0.5 mm de diámetro y 3 mm de longitud), por medio de ésta se logra el contacto de unión líquida con la solución de cloruro de níquel de acuerdo con el esquema IV-D.1. La media celda -- se mantiene llena con el solvente saturado con KCl y AgCl. -- Para cualquier medición con un soluto particular, el recipiente se debe limpiar y ponerse solución fresca saturada de KCl y AgCl. La fibra vegetal se purga de las soluciones extrañas mediante la aspiración de agua bidestilada a través de ésta. Para cada disolvente específico, se prepara la correspondiente solución saturada con KCl y AgCl. En ésta ocasión, se prepararon solución acuosa y solución acuosa de metanol al 10%.

CH) Construcción del puente salino .

El puente salino se hizo de la siguiente manera: Se adiciona 4 g de agar-agar en porciones pequeñas a 20 ml -- de agua de conductividad, a continuación ésta solución se --- adiciona a 100 ml de una solución saturada de cloruro correspondiente (KCl o NiCl_2) que se encuentra a 100°C , se mantiene ésta temperatura hasta la disolución completa de todo el agar -- agar. El NiCl_2 presentó problemas debido al acomplejamiento con el agar-agar. Este problema se resolvió usando entre 0.75 a 1.0 g de agar-agar en 10 ml de agua y adicionados en las -- mismas condiciones que se mencionan arriba a 20 ml de solu--- ción saturada de NiCl_2 . A continuación se adiciona la cantidad necesaria del cloruro para tener un exceso del sólido en la solución. Previamente se prepararon los tubos de vidrio -- Pyrex de 6 mm de diámetro en forma de U; uno de los brazos se une a un tubo de hule y al otro se le coloca un embudo pequeño por el cual la solución caliente se vacía succionando por el tubo de hule. Se coloca un pequeño tapón de papel filtro y se deja enfriar y gelificar.



LESSEE CON
 PAT. DE ORIGEN

ESQUEMA IV-D.1

IV.- Procedimientos de Medición.

Las mediciones que se realizaron fueron las siguientes:

A. Conductividad Eléctrica de las Soluciones.

La información que suministra ésta propiedad de la solución, nos lleva a formular esquemas sobre los problemas de la asociación o disociación iónica de la sal en el solvente que se está usando. Sin embargo, como es necesario mejorar la técnica de determinación, en ésta ocasión se utilizó la medición de la conductividad eléctrica para dos propósitos :

- a) tener una magnitud cuantitativa sobre los valores de la conductividad en éste tipo de soluciones y que nos permita compararlos con los reportados en la literatura para cloruros de metales divalentes.
- b) como una medida de control de la concentración de las soluciones .

Para la medición se empleó un puente de conductividad de Leeds & Northrup modelo 4959 que se muestra en la Fig. IV-3.

Las soluciones de cada serie se prepararon de acuerdo --

con la siguiente técnica : 87

i) Se pesan matraces vacíos de 100 ml en la balanza analítica registrando su peso . Comenzando con la solución mas -- diluida a los matraces se les adiciona la cantidad necesaria de $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (por duplicado), y se pesan de nuevo registrando el epso obtenido.

ii) Se adiciona la cantidad requerida de disolvente, ya -- sea agua de conductividad o la mezcla de metanol-agua y se -- pesan registrando el nuevo peso.

Por otro lado, se calibra previamente una celda de conductividad utilizando los procedimientos siguientes:

a) con una solución de KCl que contiene 0.7453 g por 100 gramos de solución(aprox. 0.01M), la cual presenta una conductividad a 25°C de : $0.001409 \text{ mhos cm}^{-1}$.

b) Contra una celda YSI de la serie 3400 a la cual se le ha redeterminado previamente su constante de celda usando el procedimiento siguiente :

conductividad del agua a 18°C = 3.44 micromhos

conductividad específica de soln KCl a 18°C = 9.56

cte. celda = $(\text{cond. esp.}) (R_{\text{soln}}) / (R_{\text{soln}} - R_{\text{solv}})$

en donde: R_{soln} es la resistencia de la celda con una solución de concentración conocida; R_{solv} es la resistencia de la celda con el solvente puro .

Por lo tanto tenemos :

$$\begin{aligned} \text{Cte. celda} &= (0.00956 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \times 105.4 \Omega \times 2.95 \times 10^5 \Omega) / \\ & \quad (2.9 \times 10^5 - 105.4) \Omega \\ &= 1.008 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Posteriormente se controló la constante de una celda Metrohm modelo EA 608 mediante el procedimiento anterior. Se encontró el valor de $\Theta_M = 0.89 \text{ cm}^{-1}$.

Las celdas se limpiaron con una solución que está constituida por los siguientes componentes: 100 cm^3 de alcohol isopropílico, 100 cm^3 de éter etílico, 50 cm^3 de ácido clorhídrico concentrado R.A. y 50 cm^3 de agua de conductividad.

iii) El puente de conductividad se calibró mecánicamente y eléctricamente de acuerdo con su manual de instrucciones (parte No. 177335 volumen 2).

RECIBIDO JUN 1968
LABORATORIO DE INVESTIGACIONES
FACULTAD DE QUIMICA

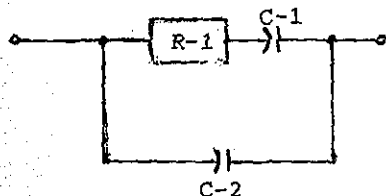
iv) Se empleó un baño termostático de la marca Haake Instruments modelo NK-22, que ha sido ajustado a la temperatura de $25.00 \pm 0.01^{\circ}\text{C}$ usando un termómetro de cuarzo de Hewlett-Packard modelo 2801 A .

v) Los vasos de conductividad se taparon y se colocaron en un portaceldas construido en éste laboratorio, e introduciéndose en el baño termostático.

vi) Con los vasos de conductividad se realizó una serie de determinaciones previas para obtener el tiempo de permanencia más adecuado en el baño termostático. Se encontró que el tiempo de permanencia más adecuado era el comprendido entre 120 y 180 minutos .

vii) Selección de la frecuencia empleada en las determinaciones de conductividad de las soluciones.

El esquema eléctrico equivalente a una celda de conductividad es : una resistencia que representa a la solución; dos capacitancias, una que representa a la de la doble capa eléctrica entre el electrodo y la solución, y la otra que representa a las propiedades dieléctricas de la disolución y de los conductores eléctricos que salen de la celda y se dirigen al puente de conductividad. A continuación se muestra tal esquema eléctrico:



- R-1 resist. de soln.
- C-1 capacit. doble capa entre soln. y electr.
- C-2 soln.en celda y los conductores.

Si la solución es muy conductora, es decir, si presenta una resistencia menor de 500 ohmios, es conveniente usar una frecuencia de 1000 ciclos/seg, como es el caso de las soluciones de electrolitos..

Si la solución es poco conductora, es decir, si presenta una resistencia mayor de 500 ohmios, es conveniente usar una frecuencia de 60 ciclos/seg como sucede con los disolventes puros que fueron empleados.

LIBRO DE ORIGEN

84
Una reacción de óxido-reducción es una reacción que implica la transferencia de electrones de una especie química a otra, y ésta transferencia puede efectuarse mediante el uso de electrodos, de tal manera que ésta reacción forma la base de una celda galvánica.

En potenciometría no se observan las reacciones de intercambio de electrones debido esencialmente a que no hay paso de una corriente apreciable; y en su lugar medimos la tendencia para que se efectúe la reacción lo cual se relaciona con la diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo.

En la celda que se construyó, se presentan una serie de interfases conocidas como uniones líquidas, que generan una diferencia de potencial que se denomina potencial de unión líquida. En consecuencia, en una celda que presenta uniones líquidas la diferencia de potencial total a través de la celda no es exclusivamente la medición de la tendencia para que se efectúe la reacción de óxido-reducción, sino que está implicado también un potencial de unión líquida. La magnitud de éste potencial se abate mediante el uso de un puente salino, que en nuestro caso se preparó de KCl y de NiCl_2 en solución saturada. El puente salino introduce dos uniones líquidas en lugar de una; la concentración de la sal es muy alta (mayor que las de las soluciones adyacentes). En consecuencia los dos potenciales de unión líquida están determinados básicamente por las velocidades relativas de difusión de los iones hacia las soluciones adyacentes. En el caso de los iones K^+ y Cl^- que presentan movibilidades semejantes, los dos potenciales de unión líquida son relativamente pequeños; es más, los dos potenciales tendrán aproximadamente el mismo valor, pero en direcciones opuestas, de tal manera que el potencial de unión líquida neto será aún más pequeño.

Inicialmente las determinaciones fueron hechas con un equipo constituido de las siguientes partes:

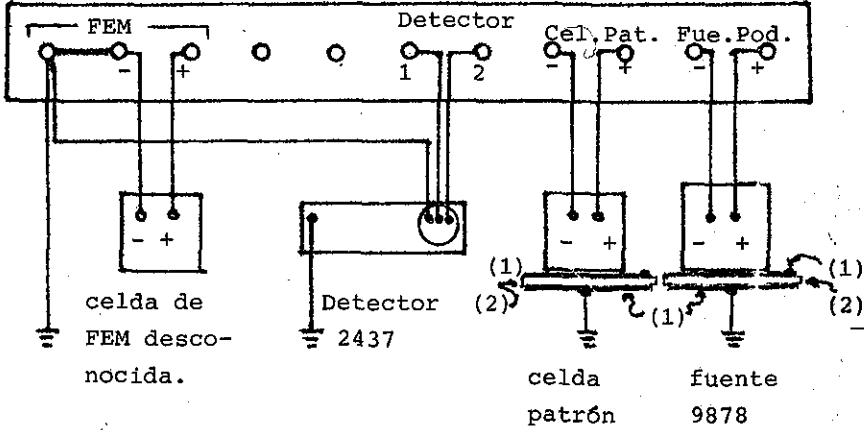
1. un potenciómetro K-4 de Leeds & Northrup mod. 7554
2. un detector de punto nulo Leeds & Northrup mod. 2437
3. una fuente de voltaje constante Leeds & Northrup mod. 9878 con 12.1 miliamperios y 2 voltios de salida.

RECIBIDO CON
TALLA DE ORIGEN

85

4. una celda Weston patrón de Eppley Laboratory Inc.

La instalación eléctrica se muestra en el siguiente esquema :



CON FALLA DE ORIGEN

en donde los números dentro del paréntesis representan :
(1) placa de metal y (2) placa de aislante (acrílico) .

Sin embargo por la alta resistencia de la celda se empleó un voltmetro digital Dana mod. 4300 con una impedancia de entrada de 1000 MΩ , y una resolución de 0.01% (entre 10 μV a 0.1 V) .

En la Fig. IV-4 se muestra la instalación completa del equipo que se empleó .

En forma general para procesos electroquímicos que involucren o no paso de corriente en el circuito exterior, la diferencia de potencial en la celda galvánica está determinada por las velocidades relativas de reacción en el ánodo y en el cátodo. Y éstas velocidades a su vez son determinadas por factores termodinámicos, por barreras de energía potencial en las superficies electródicas, por las velocidades difusionales, etc.. Estas dependen en cierta medida del flujo -

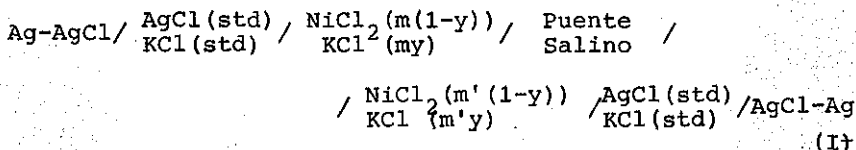
de corriente y del diseño de los electrodos. Debido a lo anterior, los resultados de las mediciones del potencial implican interpretaciones que en general no son sencillas, por -- tal motivo es una condición sine qua non que la transferencia de electrones se efectue en condiciones eléctricamente -- reversibles y en éste caso, la diferencia de potencial proviene únicamente de la termodinámica de la reacción en la -- celda (incluyendo los cambios debido a la difusión en las -- uniones líquidas).

Las medidas de FEM nos producen dos clases de resultados:

a) si medimos la FEM de celdas reversibles con actividades de las sustancias participantes conocidas, podemos determinar la E° de la celda.

b) Si conocemos E° , entonces podemos medir las actividades y los coeficientes de actividad de las sustancias participantes.

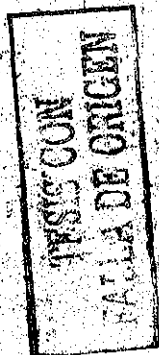
En éste trabajo las mediciones de FEM se han hecho con el fin de determinar E° para la celda siguiente :



en donde m y m' son las molalidades de las soluciones de NiCl_2 en la mezcla y en la solución acuosa respectivamente; y es la fracción de KCl que se encuentra en la solución de NiCl_2 al realizar la determinación de la FEM. y se mantiene constante cuando m y m' tienden a cero, y la unión consiste de dos soluciones que no son idénticas en el límite (pues y es diferente de cero), generándose un potencial de unión líquida del que es conveniente conocer su valor.

Las determinaciones de FEM de la celda (I) se llevaron a cabo en la celda que se ilustra en el diagrama IV-D.2. En donde los números que aparecen entre paréntesis representan :

- (1) electrodos de AgCl-Ag
- (2) puente salino de agar-agar
- (3) solución saturada de KCl y AgCl en la mezcla.



(4) solución saturada de agua y NiCl_2 en agua .

(5) solución de NiCl_2 en la mezcla .

(6) solución de NiCl_2 acuosa .

87

Finalmente se instaló todo el sistema como se ilustra en la Fig. IV-5. Y se determinó cada 15 minutos la FEM de la celda hasta obtener lectura constante .

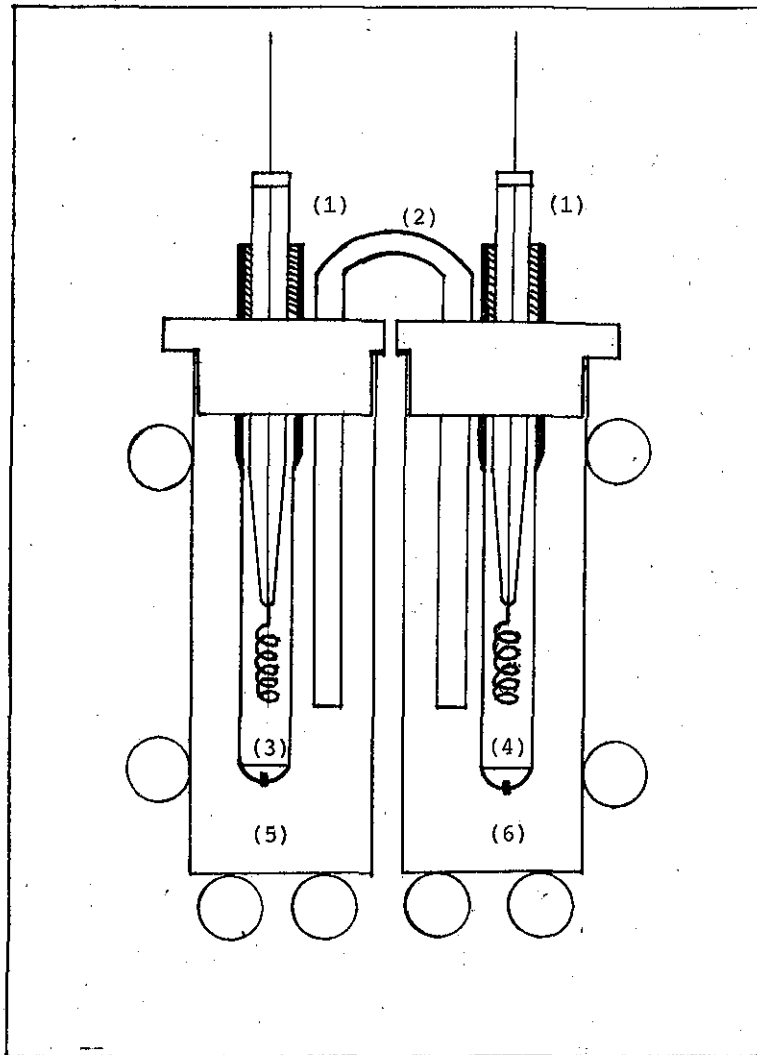


Diagrama IV-D. 2

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

V. CALCULOS Y RESULTADOS .

88

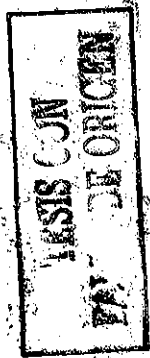
A) Conductividad eléctrica de las soluciones .

Las concentraciones se midieron en términos de molalidades, en consecuencia se requieren transformar a concentraciones equivalentes (equivalentes por litro), con el fin de obtener las correspondientes conductividades equivalentes. Para ello se realizó la siguiente aproximación :

dado que la máxima concentración de NiCl_2 empleada fue de 0.16 que corresponde a una densidad aproximada de 1.0179 g cm^{-3} , la ec. de la conductividad quedará en la forma siguiente :

$$\Lambda = 1000 \kappa / C^* = 1000 \kappa / 2 \rho m \quad (1)$$

en donde ρ es la densidad de la solución en g cm^{-3} y C^* es la concentración equivalente en eq l^{-1} . En la Tabla I se encuentran los valores de las concentraciones y conductividades equivalentes correspondientes para las soluciones acuosas de NiCl_2 y en la Tabla II para las soluciones acuo-metanólicas .



T A B L A I

Solución acuosa de NiCl_2 a 25°C .

| | | | | | | | |
|--|---------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| m mol/Kg | 0.00313 | 0.0106 | 0.0320 | 0.0488 | 0.0812 | 0.105 | 0.163 |
| $\kappa \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ | 0.00076 | 0.0024 | 0.0036 | 0.0079 | 0.0126 | 0.016 | 0.022 |
| $C^* \text{ eq l}^{-1}$ | 0.0062 | 0.021 | 0.0639 | 0.0974 | 0.162 | 0.209 | 0.326 |
| $\Lambda \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$ | 122.12 | 114.08 | 56.36 | 81.53 | 77.78 | 74.17 | 67.25 |
| $C^{*1/2}$ | 0.079 | 0.145 | 0.253 | 0.312 | 0.402 | 0.457 | 0.571 |

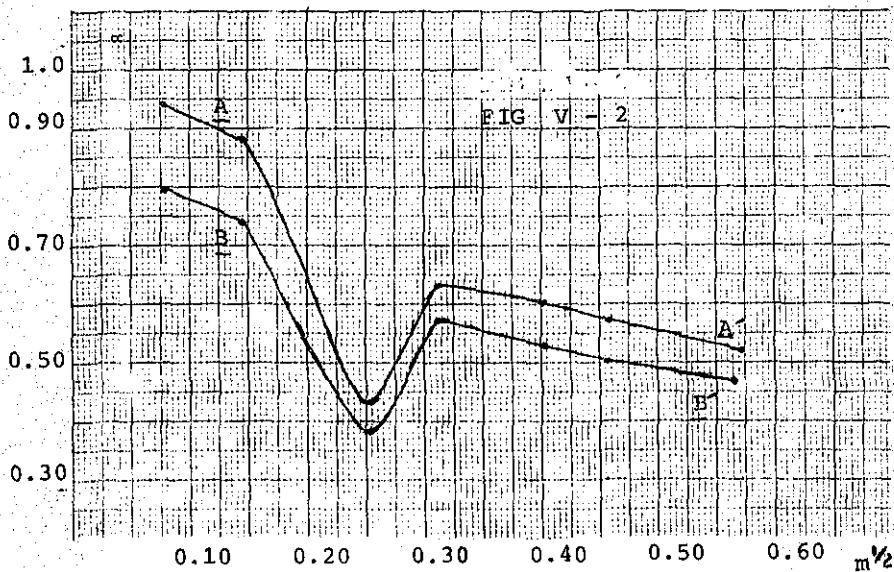
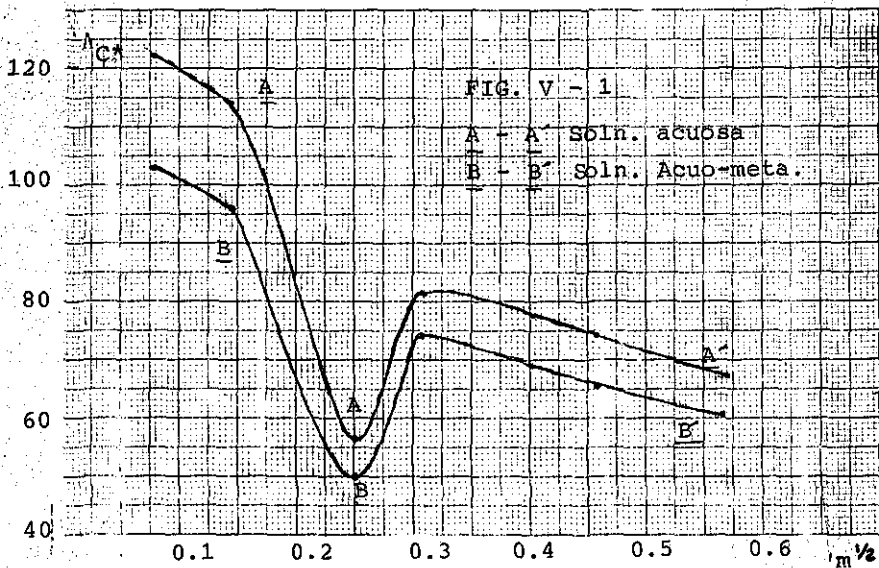
T A B L A II

Solución acuo-metanólica a 25°C

| | | | | | | | |
|------------|----------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| m | 0.0032 | 0.0108 | 0.0327 | 0.0483 | 0.0821 | 0.106 | 0.164 |
| κ | 0.000644 | 0.0020 | 0.0032 | 0.0070 | 0.0111 | 0.014 | 0.019 |
| C^* | 0.0063 | 0.0212 | 0.0640 | 0.0947 | 0.161 | 0.208 | 0.321 |
| Λ | 102.9 | 95.91 | 49.82 | 73.90 | 68.95 | 65.05 | 60.43 |
| $C^{*1/2}$ | 0.0791 | 0.145 | 0.253 | 0.308 | 0.401 | 0.456 | 0.566 |

En la Figura V - 1 se grafica la conductividad equivalente en función de la raíz cuadrada de la concentración equivalente para los resultados experimentales.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



La conductividad equivalente es una función del número de iones presentes en la disolución, y ésta se hace menor en la medida en que el grado de disociación sea menor, es decir, aparentemente tenemos en los puntos A y B de la Fig. V-1 la formación de una estructura iónica estable que disminuye el número de iones portadores, y por tanto disminuye intensamente la conductividad de ambas soluciones.

Desde el punto de vista anterior, existen varias posibilidades entre las cuales se presentan: la formación de pares iónicos (en 1927 Bjerrum demostró que su presencia hacía disminuir rápidamente la conductividad de las soluciones), la formación de iones triples (formulación postulada por Fuoss y Kraus en 1935) , para los que se manifiestan cargas libres disponibles para el transporte eléctrico.

Con el aumento de la concentración, la conductividad de la solución es disminuye debido al equilibrio entre los diferentes tipos de iones que se presentan en la solución. Conforme se sigue aumentando la concentración, hay una mayor tendencia a la formación de iones triples y por lo tanto la conductividad empieza a aumentar como resultado de su participación en el proceso de conducción.

A continuación calcularemos el grado de disociación y asociación con el fin de comprobar cuasicuantitativamente la aparición de estructura estables.

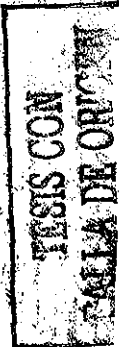
B) Cálculo del grado de Disociación iónica.

Empleando la formulación propuesta en la teoría de la disociación por Arrhenius en 1887, calcularemos el grado de disociación a partir de los datos experimentales (lo que implica que las movilidades de los iones en una concentración finita sean las mismas que a dilución infinita. En electrolitos débiles está presente la disociación parcial y las atracciones interiónicas, que son las principales causas de la variación de la conductividad.)

$$\alpha = \Lambda_{C^*} / \Lambda_{\infty} \quad (2)$$

en donde Λ_{C^*} y Λ_{∞} son las conductividades equivalentes a -

40





ha sido reportado en la literatura por Sillen y Martell-
(1) a la temperatura de 25°C :

$$\text{para } I = 0.5 \quad \log K = - 0.21$$

$$\text{para } I = 1.0 \quad \log K = - 0.57$$

si suponemos un comportamiento lineal, a partir de estos
datos obtenemos la ecuación siguiente:

$$\log K = 0.15 - 1.86 m \quad (4a)$$

El proceso representado por la ec. (3) podemos formu-
larlo en términos del grado de disociación α mediante
la expresión de equilibrio siguiente:

$$K = (1 - \alpha) / \alpha^2 m \quad (4b)$$

Relacionando las dos ecuaciones (4a) y (4b) y resolviendo
mediante la ec. de 2o. grado, obtenemos para el grado
de disociación la siguiente expresión :

$$\alpha = - \left((10^{(1.86m-0.15)}) / 2m \right) \pm \left\{ (10^{(1.86m-0.15)})^2 / 4m^2 + (10^{(1.86m-0.15)}) / m \right\}^{1/2} \quad (5)$$

En la Tabla V se anotan los valores de α calculados -
a partir de la ec. (5) en el intervalo $0.00116 < m > 0.168$
y los valores de $(1 - \alpha)$, así como $\log(1 - \alpha)m$.

En la Fig. V-3 se grafican : α , $(1 - \alpha)$ y $\log(1 - \alpha)m$
en función de la molalidad. En el caso de α vs m observa-
mos una disminución muy lenta de α al incrementar m ; lo
mismo sucede en el caso de $(1 - \alpha)$ vs m hay un aumento
del grado de asociación en forma lenta con el incremen-
to de la molalidad; en el caso de $\log(1 - \alpha)m$ vs m , en -
el intervalo $0.00116 < m > 0.04$ el decremento de la fun-
ción es muy rápido, a partir de $m = 0.04$ la disminución
es muy lenta.

De aquí podemos obtener algunas conclusiones interesan-

(1) Sillen - Martell; Critical Stability Constants

The Chemical Society; London

TESIS CON
 NO. 116
 A. DE...
 M...

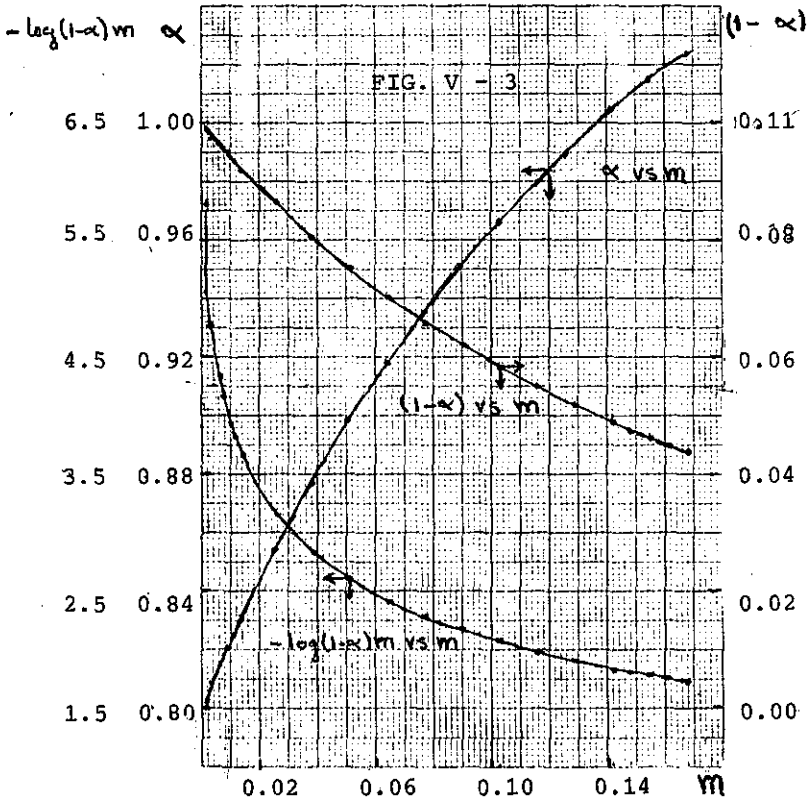
T A B L A V

Grado de asociación calculado de la ec. (5)

| | | | | | | | |
|--------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| m mol/Kg | 0.00116 | 0.0039 | 0.0064 | 0.0077 | 0.0090 | 0.0116 | 0.014 |
| α | 0.999 | 0.996 | 0.993 | 0.991 | 0.990 | 0.987 | 0.984 |
| (1 - α) | 0.0014 | 0.0044 | 0.0073 | 0.0087 | 0.0101 | 0.0129 | 0.016 |
| $-\log(1-\alpha)m$ | 5.79 | 4.77 | 4.33 | 4.17 | 4.04 | 3.82 | 3.65 |

| | | | | | | | |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| m | 0.026 | 0.039 | 0.052 | 0.064 | 0.077 | 0.090 | 0.103 |
| α | 0.973 | 0.961 | 0.951 | 0.941 | 0.932 | 0.924 | 0.917 |
| (1 - α) | 0.027 | 0.039 | 0.049 | 0.059 | 0.068 | 0.076 | 0.083 |
| $-\log(1-\alpha)m$ | 3.2 | 2.83 | 2.60 | 2.42 | 2.28 | 2.17 | 2.07 |

| | | | | | | | |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| m | 0.116 | 0.129 | 0.142 | 0.15 | 0.155 | 0.161 | 0.168 |
| α | 0.91 | 0.904 | 0.898 | 0.895 | 0.893 | 0.890 | 0.888 |
| (1 - α) | 0.09 | 0.096 | 0.102 | 0.105 | 0.107 | 0.11 | 0.112 |
| $-\log(1-\alpha)m$ | 1.98 | 1.91 | 1.84 | 1.81 | 1.78 | 1.75 | 1.73 |



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

tes:

- 1) El grado de asociación tiende a disminuir conforme se aumenta la molalidad, mientras que la disociación tiende a incrementarse .
- 2) La asociación molar $(1 - \alpha)m$ disminuye exponencialmente con el incremento de la concentración.
- 3) Para concentraciones tan altas como 0.15 m, la -- asociación es del orden del 10 % .

CH) Cálculo de la Conductividad eléctrica de las soluciones acuosas y acuo metanólicas .

1.- Hemos realizado el cálculo de la conductividad de las soluciones acuosas usando la ec. de Fuoss et al - (1) (2) en la forma siguiente :

$$\Lambda = \Lambda_0 - S C^{1/2} + E C \ln C + B C \quad (6)$$

en donde las constantes S, E y B son expresadas por las siguientes ecuaciones :

$$S = (\mu/C^{1/2}) (\Lambda_0 / (3(2 + \sqrt{2})) + D_0 k T N \delta / 3 \Pi \eta_0) \quad (7a)$$

$$E = (\mu^2/C) (\Lambda_0 / 24 - D_0 k T N \delta / 48 \Pi \eta_0) \quad (7b)$$

$$B = (\mu^2/C) \{ (\Lambda_0 Q^{rel}(b) / 12 + D_0 k T N \delta Q^{el}(b) / 24 \Pi \eta_0) + (\Lambda_0 / 12 - D_0 k T N \delta / 24 \Pi \eta_0) \ln(\mu/C^{1/2}) \} \quad (7c)$$

$$\mu = \kappa x a x b \quad (7ch)$$

$$\text{Para } 25^\circ\text{C} \quad D_0 k T N \delta / \Pi \eta_0 = 0.08768 D_0 / \eta_0 \quad (7d)$$

$$Q^{rel}(b) = - 6 e^b / b^4 \quad (7e)$$

$$Q^{el}(b) = - \ln b \quad (7f)$$

Para $b = 10$, tenemos los siguientes resultados:

$$Q^{rel} = - 13.2 ; Q^{el} = - 2.302$$

$\kappa = \{ 4 \Pi N e^2 / 1000 D_0 k T \}^{1/2} 3C$, sustituyendo los valores correspondientes obtenemos lo siguiente :

$$\kappa^A = 1.803 \times 10^6 \text{ C cm}^{-1} \quad \kappa^M = 1.852 \times 10^6 \text{ C cm}^{-1}$$

(1) Fuoss-Onsager-Skinner; J. Phys. Chem. 69, 2581 (1965)

(2) Goffredi-Shedlovsky; J. Phys. Chem. 71, 2176 (1967)

El diámetro de Debye- Huckel mínimo es dado por la expresión: $a_{\min} = |z_+ z_-| e^2 / 3D_0 kT$ 3

por lo tanto tendremos para las dos soluciones :

$$a^A = 4.8 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$a^M = 5.0 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

En consecuencia el parámetro del plasma de la ec. (7ch) para las dos soluciones tendrá los siguientes valores :

$$\mu^A = 0.865 \text{ C}^{1/2}$$

$$\mu^M = 0.926 \text{ C}^{1/2}$$

Finalmente los parámetros de la ec. de Fuoss et al quedan en la forma siguiente para el agua :

$$S = 0.865 \left((130.3/10.243) + (0.008768/3) (78.3/0.0089) \right) = 33.25$$

$$E = (0.865)^2 \left((130.3/24) - (0.008768/48) (78.3/0.0089) \right) = 5.265$$

$$B = (0.865)^2 \left((130.3(-13.2)/12) + (0.008768/24) (78.3/0.0089) + ((130.3/12) - (0.008768/24) (78.3/0.0089)) \ln 0.865 \right) = -105.7$$

La ec. (6) para la conductividad del agua queda finalmente:

$$\Lambda = 130.3 - 33.25 \text{ C}^{1/2} + 5.265 \text{ C} \ln \text{C} - 105.7 \text{ C} \quad (8)$$

Los parámetros para la mezcla calculados en forma análoga - que para la solución acuosa son :

$$S = 29.08 \quad ; \quad E = 3.64 \quad ; \quad B = -121.2$$

sustituyendo en la ec. (6), para la conductividad de la mezcla tendremos :

$$\Lambda = 130 - 29.08 \text{ C}^{1/2} + 3.64 \text{ C} \ln \text{C} - 121.2 \text{ C} \quad (9)$$

En la tabla VI se muestran los valores de la conductividad para las dos soluciones.

Por otro lado, hemos mostrado que existe el fenómeno de asociación para un electrolito como el NiCl_2 , por lo que es conveniente efectuar cálculos tomando en cuenta esta situación. Para ello emplearemos la ec. de Falkenhagen y Ebeling (1) (2), que es posible formularla de la manera siguiente:

(1) Ann. Phys. (leipzig) 10,347(1963)

(2) S. Petrucci; Ionic Interactions; vol I; pg. 99-106; 1971

ab

$$\Lambda = \alpha \Lambda_0 - \alpha^3/2 S C^{1/2} + \alpha^2 E C \ln C \alpha + \alpha^2 B' C \quad (10)$$

46

y además el grado de disociación calculado en la parte (B), empleando los datos de conductividad determinados experimentalmente. Los parámetros en la ec. (10) tienen el mismo significado que en la ec. (6) excepto el parámetro B' que se ha formulado de la siguiente manera :

T A B L A VI

Cálculo de la conductividad de soluciones de NiCl_2 empleando las ecs. (8) y (9) .

| | | | | | | |
|-----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| C mol l ⁻¹ | 0.0001 | 0.00025 | 0.0005 | 0.00075 | 0.001 | 0.00313 |
| Λ^{ac} | 130.28 | 130.26 | 130.23 | 130.19 | 130.16 | 129.9 |
| Λ^{ac-m} | 129.7 | 129.5 | 129.3 | 129.1 | 128.9 | 127.9 |
| C mol l ⁻¹ | 0.005 | 0.0075 | 0.01055 | 0.03203 | 0.04884 | 0.060 |
| Λ^{ac} | 129.6 | 129.3 | 128.9 | 126.1 | 124.0 | 122.6 |
| Λ^{ac-m} | 127.2 | 126.4 | 125.6 | 120.5 | 117.1 | 115.0 |
| C mol l ⁻¹ | 0.08124 | 0.1048 | 0.1633 | 0.180 | 0.200 | |
| Λ^{ac} | 119.9 | 116.8 | 109.3 | 107.1 | 104.5 | |
| Λ^{ac-m} | 111.1 | 107.0 | 97.4 | 94.7 | 91.6 | |

$$B' = (\mu^2/C) \left((\Lambda_0/12) \left(-\frac{6}{b^3} \bar{K}^{rel}(b) - \ln b \right) \right. \\ \left. + (D_0 k T N_0 Q^{el}(b) / 24 \Pi \eta_0) \right. \\ \left. + \left((\Lambda_0/12) - (0.008768/24) (D_0/\eta_0) \right) \ln \frac{\mu}{C^{1/2}} \right)$$

ésta expresión la podemos escribir en la forma siguiente:

$$B' = (\mu^2/C) \left((\Lambda_0/12) \left(-\frac{6}{b^3} \bar{K}^{rel}(b) - \ln b \right) \right. \\ \left. + (0.008768 Q^{el}(b) / 24) (D_0/\eta_0) \right. \\ \left. + (\Lambda_0/12 - 0.008768 D_0/24 \eta_0) \ln \frac{\mu}{C^{1/2}} \right) \quad (11a)$$

Para $b \gg 10$ tenemos lo siguiente :

$$\bar{K}^{rel}(10) = -400 \quad (\text{Tabla III, pág 104, ref. (2) pág. 95})$$

$$Q^{el}(10) = -\ln 10 = -2.302$$

La ec. (11a) queda finalmente en la forma siguiente :

$$B' = (\mu^2/C) (0.1\Lambda_{\circ}/12 - 0.000841 D_{\circ}/\eta_{\circ} + (\Lambda_{\circ}/12 - 0.000365 D_{\circ}/\eta_{\circ}) \ln \mu/C^{1/2}) \quad (12a)$$

Sustituyendo los valores calculados anteriormente en la --- ec. (12a) obtenemos para las dos soluciones lo siguiente:

a) solución acuosa :

$$\Lambda = 130.3\alpha - 33.25\alpha^{3/2}C^{1/2} + 5.265\alpha^2C \ln \alpha C - 3.75\alpha^2C \quad (13)$$

b) solución acuoso-metanólica:

$$\Lambda = 130\alpha - 29.08\alpha^{3/2}C^{1/2} + 3.64\alpha^2C \ln \alpha C - 4.31\alpha^2C \quad (14)$$

En la Tabla VII se muestran los valores de la conductividad para la solución acuosa, empleando para calcularlos la ec. (13) y los valores del grado de disociación obtenidos en la sección B .

T A B L A VII

Cálculo de la conductividad de las soluciones de $NiCl_2$ empleando la ec. (13) .

| | | | | | | |
|-----------------------|---------|---------|---------|--------|---------|--------|
| C mol l ⁻¹ | 0.00313 | 0.01055 | 0.03203 | 0.0488 | 0.08124 | 0.1048 |
| α | 0.94 | 0.88 | 0.43 | 0.63 | 0.60 | 0.57 |
| Λ_{exp} | 122.12 | 114.08 | 56.36 | 81.53 | 77.78 | 74.17 |
| Λ_{Teo} | 120.7 | 111.61 | 54.19 | 78.00 | 73.20 | 69.00 |
| $\Delta \%$ | 1.16 | 2.16 | 3.85 | 4.33 | 5.89 | 6.97 |
| C mol l ⁻¹ | 0.1633 | | | | | |
| α | 0.52 | | | | | |
| Λ_{exp} | 67.25 | | | | | |
| Λ_{Teo} | 62.00 | | | | | |
| $\Delta \%$ | 7.81 | | | | | |

Haciendo un análisis estadístico usando como criterio CHI Cuadrada, de los datos para la solución acuosa obtenemos lo siguiente :

98

| | | | | | | | |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|
| C | 0.00313 | 0.01055 | 0.03203 | 0.04884 | 0.08124 | 0.105 | 0.163 |
| $\Lambda_E - \Lambda_C$ | 1.42 | 2.47 | 2.17 | 3.53 | 4.58 | 5.17 | 5.25 |
| $(\Lambda_E - \Lambda_C)^2$ | 2.02 | 6.1 | 4.71 | 12.46 | 20.98 | 26.73 | 27.56 |
| $\frac{(\Lambda_E - \Lambda_C)^2}{\Lambda_C}$ | 0.008 | 0.055 | 0.087 | 0.16 | 0.29 | 0.39 | 0.44 |

Sumando la última fila obtenemos lo siguiente :

$$\chi^2 = \sum (\Lambda_E - \Lambda_C)^2 / \Lambda_C = 1.43$$

para 6 grados de libertad de las tablas de Davies(1) tenemos lo siguiente :

para 90% de confianza $\chi^2_{\text{tablas}} = 2.20$

para 97.5% de confianza $\chi^2_{\text{tablas}} = 1.24$

Esto implica que los puntos son muy aceptables con un 90 % de confianza como mínimo.

En la tabla VIII se muestran los valores de la conductividad para la solución acuosa metanólica, calculados mediante la ec.(14) y el grado de disociación reportado en la tabla IV.

T A B L A VIII

Cálculo de la conductividad de las soluciones de NiCl_2 empleando la ec. (14).

| | | | | | | | |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| C mol l^{-1} | 0.0032 | 0.0108 | 0.0327 | 0.0483 | 0.0821 | 0.106 | 0.164 |
| α | 0.79 | 0.74 | 0.38 | 0.57 | 0.53 | 0.50 | 0.47 |
| $\Lambda_{\text{Calc.}}$ | 101.5 | 94.1 | 48.1 | 71.1 | 65.3 | 61.3 | 56.8 |
| $\Lambda_{\text{Exp.}}$ | 102.8 | 95.9 | 49.8 | 73.9 | 68.9 | 65.1 | 60.4 |
| $\Delta\%$ | 1.3 | 1.9 | 3.4 | 3.8 | 5.2 | 5.8 | 6.0 |

Nota: $\Delta = (\Lambda_E - \Lambda_C) / \Lambda_E \times 100$

Podemos observar que las ecs.(13) y (14) funcionan adecuadamente con un error relativo no mayor del 7 % hasta concentraciones de 0.1 M, cuando se presenta asociación.

(1)Owen L. Davies; Statistical Methods in Research and Production ; Oliver & Boyd ; 1958; Tabla B pág 364.

Haciendo un análisis estadístico usando Chi Cuadrada para la solución acuoso-metanólica obtenemos:

99

| | | | | | | | |
|---|--------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|
| C | 0.0032 | 0.011 | 0.0327 | 0.0483 | 0.0821 | 0.106 | 0.163 |
| $\Lambda_E - \Lambda_C$ | 1.3 | 1.8 | 1.7 | 2.8 | 3.6 | 3.8 | 3.6 |
| $(\Lambda_E - \Lambda_C)^2$ | 1.7 | 3.2 | 2.9 | 7.8 | 13.0 | 14.4 | 13.0 |
| $\frac{(\Lambda_E - \Lambda_C)^2}{\Lambda_C}$ | 0.017 | 0.034 | 0.06 | 0.11 | 0.18 | 0.24 | 0.23 |

sumando obtenemos : $\chi^2 = 0.867$

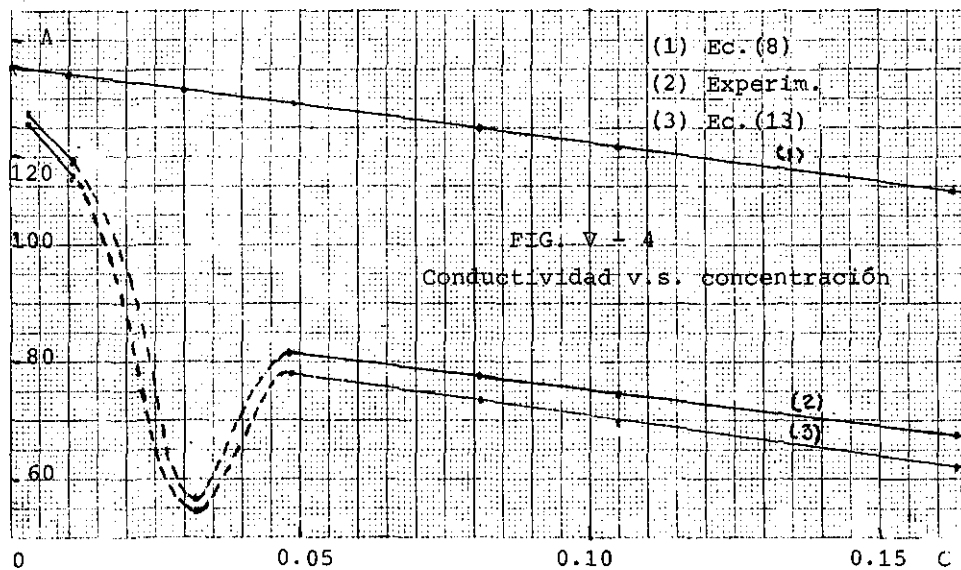
Para 6 grados de libertad de las tablas de Davies obtenemos

para 97.5 % de confianza $\chi^2_{tab} = 1.24$

para 99.5 % de confianza $\chi^2_{tab} = 0.676$

el resultado anterior implica que los puntos son aceptables con un 97.5 % de confianza como mínimo.

En la Figura V - 4 se grafican los resultados obtenidos para la conductividad, tanto los experimentales como los -- calculados mediante la ec.(8) y la ec.(13) para la solución acuosa.



D) Cálculo de los coeficientes de actividad de las soluciones de NiCl₂, empleando la ec. de Debye-Huckel y de Pitzer.

Calculamos los coeficientes de actividad de las soluciones acuosas y acuoso-metanólicas del NiCl₂ usando como ecuación fundamental la de Pitzer(1)(2) y tomando como referencia para soluciones diluidas la ec. completa de Debye-Huckel.

i) Debye-Hückel

$$- \log \gamma_{NiCl_2} = (2A I^{1/2}) / (1 + B I^{1/2}) \quad (15a)$$

A y B serán dadas para concentración molar.

a) solución acuosa

$$- \log \gamma_{NiCl_2} = (1.7694 m^{1/2}) / (1 + 2.766 m^{1/2}) \quad (15b)$$

b) solución acuosa de metanol al 10%

$$- \log \gamma_{NiCl_2} = (1.9032 m^{1/2}) / (1 + 2.818 m^{1/2}) \quad (15c)$$

Las constantes A y B se han obtenido del trabajo de Conway y Barradas(1).

ii) Pitzer (2)(3)

$$\ln \gamma = |z_M z_X| f^Y + m(2v_M v_X / v) E_{MX}^Y + m^2 \{ (v_M v_X)^{3/2} / v \} C_{MX}^Y \quad (16a)$$

$$v_M = v_{Ni^{2+}} = 1 ; v_X = v_{Cl^-} = 2 ; v = v_M + v_X = 3 ; |z_M z_X| = 2$$

$$\ln \gamma = 2 f^Y + (4/3) E_{NiCl_2}^Y m + 2 \{ (2)^{3/2} / 3 \} C_{NiCl_2}^Y m^2 \quad (16b)$$

- (1) Conway y Barradas; Chemical Physics of ionic Solutions
- (2) K.S. Pitzer; J. Phys. Chem. 77,268(1973);77,2300(1973)
- (3) K.S.Pitzer; J. Solution Chem., 3,539 (1974)

en donde :

$$f^Y = -A_\phi \left\{ I^{1/2} / (1 + bI^{1/2}) + (2/b) \ln(1 + bI^{1/2}) \right\} \quad (17a)$$

$$A_\phi = (1/3)A_Y = (1/3) (2\text{HNO}_3/1000)^{1/2} (e^2/Dk_B T)^{3/2} \quad (17b)$$

$$B_{\text{NiCl}_2}^Y = 2 B_{\text{NiCl}_2}^O + (2B_{\text{NiCl}_2}^1 / \alpha^2 I) \{ 1 - e^{-\alpha I} (1 + \alpha I^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha^2 I) \} \quad (17c)$$

$$C_{\text{NiCl}_2}^Y = (3/2) C_{\text{NiCl}_2}^\phi$$

$$b = 1.2 ; \alpha = 2.0 ; I = 3m$$

$$\text{Para NiCl}_2 : (4/3)B^O = 0.4639 ; (4/3)B^1 = 2.108$$

$$2^{5/2} C^\phi / 3 = -0.00702$$

a) Para la solución acuosa tenemos :

$$A_Y = (4.2013 \times 10^6)^{1/2} / (DT)^{3/2}$$

$$\rho = 0.99707 \text{ gm ml}^{-1} ; D = 78.3 ; T = 298 \text{ K}$$

$$A_Y = 1.177 ; A_\phi = 0.3923$$

$$f^Y = -\{ 0.3923 \{ 1.732 m^{1/2} / (1 + 2.078 m^{1/2}) + (2/1.2) \ln(1 + 2.078 m^{1/2}) \} \} \times 2$$

$$B_{\text{NiCl}_2} = 2.7834 + (0.2635/m) \{ 1 - e^{-3.464m^{1/2}} (1 + 3.464m^{1/2} - 6m) \}$$

$$C_{\text{NiCl}_2} = -0.00558$$

sustituyendo los valores obtenemos finalmente:

$$\ln \gamma = - \{ 1.359m^{1/2} / (1 + 2.078m^{1/2}) + 1.3076 \ln(1 + 2.078m^{1/2}) \} \\ + 3.7112m + 0.3513 \{ 1 - e^{-3.464m^{1/2}} (1 + 3.464m^{1/2} - 6m) \} \\ - 0.0105 m^2 \quad (18)$$

b) solución acuosa de metanol al 10% :

$$\rho = 0.9799 \text{ gm ml}^{-1} ; D = 74.16 ; T = 298 \text{ K}$$

$$A_Y = 1.266 ; A_\phi = 0.42196$$

$$f^Y = - \{ 0.7308m^{1/2} / (1 + 2.078m^{1/2}) + 0.7033$$

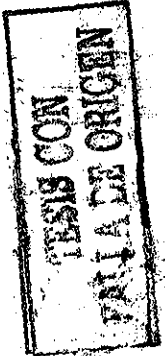
$$\ln(1 + 2.078 m^{1/2}) \}$$

102

$$\ln \gamma = - \left\{ 0.7308m^{1/2} / (1 + 2.078m^{1/2}) + 0.7033 \ln(1 + 2.078m^{1/2}) \right\} + 3.7112m - 0.0105m^2 + 0.3513 \left\{ 1 - e^{-3.464m^{1/2}} \right\} (1 + 3.464m^{1/2} - 6m) \quad (19)$$

En la Tabla IX se muestran los valores de los coeficientes de actividad para los dos tipos de soluciones, calculados de acuerdo con las ecuaciones (15), (18) y (19). Se han calculado desde $m = 0.0001$ hasta $m = 1.00$.

T A B L A IX



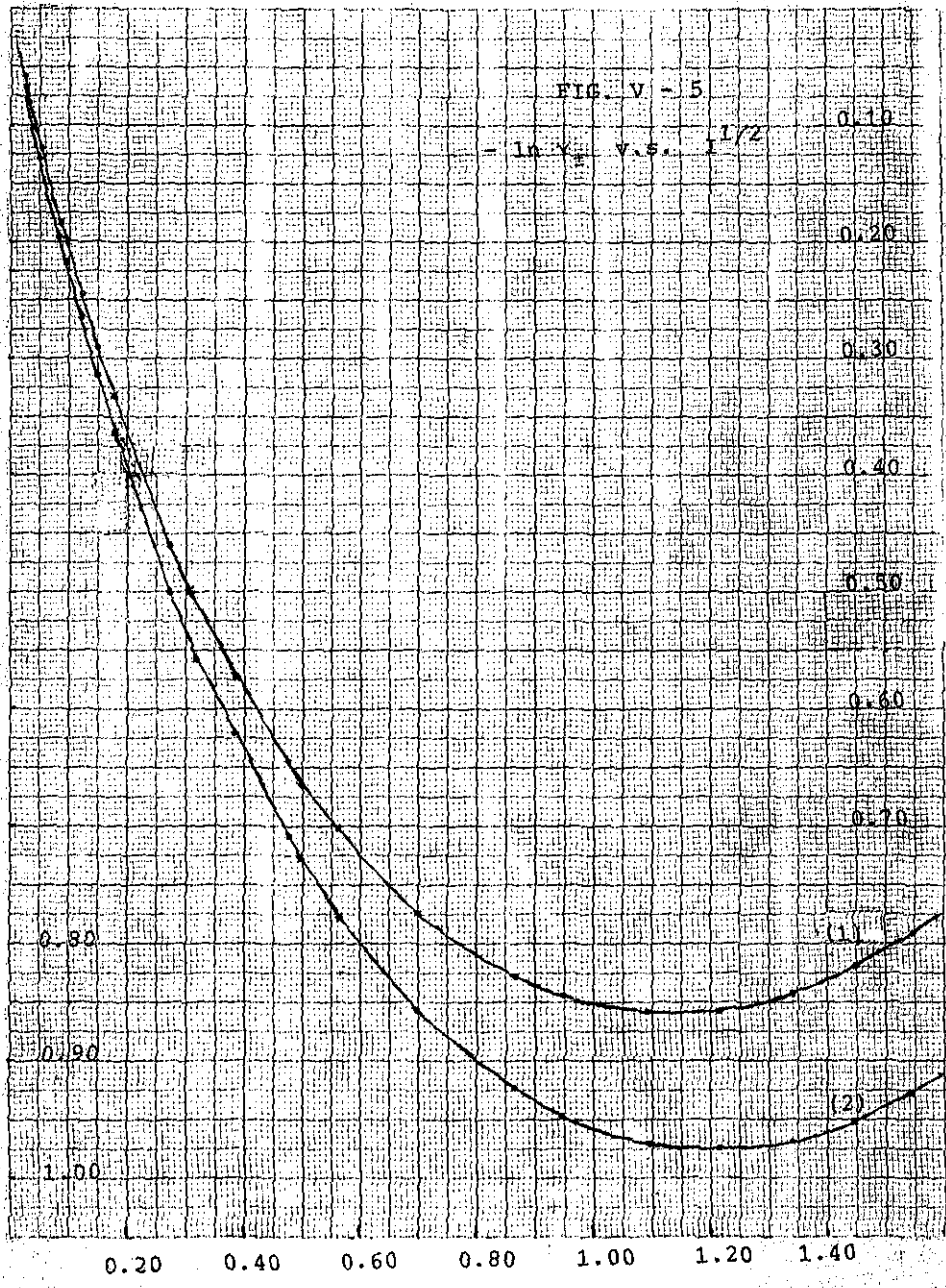
i) Ec. de Debye-Hickel

| | | | | | | | |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| m | 0.0001 | 0.0005 | 0.001 | 0.0025 | 0.005 | 0.0075 | 0.010 |
| $\gamma_{NiCl_2}^{ac}$ | 0.9611 | 0.9178 | 0.8883 | 0.8361 | 0.7859 | 0.7523 | 0.7268 |
| $\gamma_{NiCl_2}^M$ | 0.9583 | 0.9119 | 0.8805 | 0.8253 | 0.7723 | 0.6896 | 0.7104 |

ii) Ec. de Pitzer (solución acuosa).

| | | | | | | | |
|---------------------|--------|--------|-------|---------|--------|--------|-------|
| m | 0.0001 | 0.0005 | 0.001 | 0.00313 | 0.0075 | 0.0105 | 0.032 |
| $I^{1/2}$ | 0.0173 | 0.0387 | 0.055 | 0.0969 | 0.150 | 0.178 | 0.310 |
| $-\ln \gamma_{\pm}$ | 0.0399 | 0.0865 | 0.120 | 0.200 | 0.291 | 0.333 | 0.500 |
| γ_{\pm} | 0.9609 | 0.9171 | 0.887 | 0.818 | 0.748 | 0.717 | 0.607 |
| m | 0.0488 | 0.0812 | 0.105 | 0.163 | 0.300 | 0.400 | 0.500 |
| $I^{1/2}$ | 0.384 | 0.494 | 0.561 | 0.700 | 0.949 | 1.095 | 1.220 |
| $-\ln \gamma_{\pm}$ | 0.572 | 0.660 | 0.703 | 0.773 | 0.844 | 0.859 | 0.857 |
| γ_{\pm} | 0.565 | 0.517 | 0.495 | 0.462 | 0.430 | 0.424 | 0.425 |
| m | 0.600 | 0.700 | 0.800 | 0.900 | 1.000 | | |
| $I^{1/2}$ | 1.342 | 1.450 | 1.550 | 1.640 | 1.730 | | |
| $-\ln \gamma_{\pm}$ | 0.842 | 0.820 | 0.791 | 0.757 | 0.718 | | |
| γ_{\pm} | 0.431 | 0.440 | 0.453 | 0.469 | 0.488 | | |

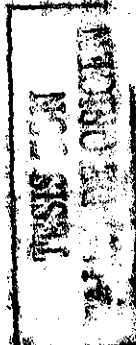
204



TESIS CON
FALLA DE CORTEN

103

tor nulo, necesariamente debe tener una alta impedancia de entrada y ésto solamente se puede lograr con un vóltmetro electrónico. Este instrumento adquiere condiciones de equilibrio en fracciones de segundo, cosa que no sucede en una instalación potenciométrica clásica, en ésta no es posible obtener el equilibrio con facilidad y ello se explica en -- función de la alta resistencia de la celda. El detector -- nulo de la instalación potenciométrica " detecta una frac-- ción pequeña del voltaje no balanceado entre el de la fuente de voltaje constante y el producido por la celda electroquímica, lo cual implica una disminución sustancial de la -- sensibilidad del detector nulo, de ahí que sea necesario -- sustituir la instalación potenciométrica por un vóltmetro -- electrónico, el cual tiene acoplado amplificadores con alta impedancia de entrada que permite detectar el voltaje no -- balanceado (1).



Para la celda representada por la ec. (20) podemos -- definir la ec. para el proceso en la forma siguiente:

$$\Delta E = k \log \frac{M_{a_{Ag^+}}}{ac_{a_{Ag^+}}} + E_U^T \quad (21a)$$

en donde $k = 2.3026 RT/F$; E_U^T es el potencial total de las -- uniones líquidas.

Por otro lado podemos definir las constantes del producto -- de solubilidad del AgCl en las dos soluciones :

$$K_{ps}^M (AgCl) = M_{a_{Ag^+}} \times M_{a_{Cl^-}} \quad (22a)$$

$$K_{ps}^{ac} (AgCl) = ac_{a_{Ag^+}} \times ac_{a_{Cl^-}} \quad (22b)$$

sustituyendo en (21a) obtenemos :

$$\Delta E = k \log K_{ps}^M (AgCl) - k \log M_{a_{Cl^-}} - k \log ac_{K_{ps}} (AgCl) + k \log ac_{a_{Cl^-}} + E_U^{AA'} + E_U^{A'B'} + E_U^{BB'} \quad (23)$$

Previamente hemos establecido que el potencial de -- unión líquida se expresa a través de la ec. :

$$\Delta E = - (RT/F) \int_1^2 I(t_i/z_i) d \ln a_i \quad (24)$$

aplicando la ec. a cada unión líquida de la celda represen-

(1) Malmstadt et al; Electronics for Scientists; pg. 261-71

-tada por la ec. (20) tenemos:

$$E_U^{AA'} = -(RT/F) \int_{ac} \{ (t_{Ni}/2) d \ln a_{Ni} - t_{Cl} d \ln a_{Cl} + t_K d \ln a_K \}$$

$$t_{Cl} = 1 - t_{Ni} - t_K$$

206

sustituyendo y factorizando los términos relacionados - tenemos finalmente lo siguiente :

$$E_U^{AA'} = -(RT/F) \int_{ac} \{ (t_{Ni}/2) d \ln a_{Ni} a_{Cl}^2 + t_K d \ln a_K a_{Cl} \}$$

$$- \ln a_{Cl}''/a_{Cl}' \quad (25a)$$

en la misma forma para $E_U^{BB'}$ obtenemos lo siguiente :

$$E_U^{BB'} = -(RT/F) \int_{mez} \{ (t_{Ni}/2) d \ln a_{Ni} a_{Cl}^2 + t_K d \ln a_K a_{Cl} \}$$

$$- \ln a_{Cl}''/a_{Cl}' \quad (25b)$$

Podemos calcular $E_U^{A'B'}$ suponiendo la aplicación del -- modelo propuesto por Henderson que mencionamos en la pág 53 (ec. 7b):

$$- E_U = (RT/F) \int_1^2 (u^+ / 2 - u^-) d \ln m / (u^+ + 2u^-)$$

ecuación que toma la forma siguiente para condiciones definidas :

a) si la solución 2 es saturada de KCl a 25°C (ec. 13a, pág. 55) :

$$E_U = 0.059157 \{ ((u_1^- - v_1^-) + 11.76) / (u_1^+ + v_1^+) - 629.16 \}$$

$$\times \log(u_1^+ + v_1^+) / 629.16$$

si la solución 1 es de NiCl₂ tenemos finalmente (ec. 13b pág. 56) :

$$E_U^{A'B'} = 0.059157 \{ (11.76 - 22.3C) / (184.3C - 629.16) \}$$

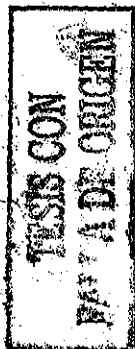
$$\times \log(184.3C / 629.16) \quad (26a)$$

b) si la solución 2 es saturada de NiCl₂ (C=5.3M) a 25°C la ec. (13a) de la pág. 55 quedará en la forma :

$$E_U = 0.059157 \{ ((u_1^- - v_1^-) + 11.87) / (u_1^+ + v_1^+) - 691.12 \}$$

$$\times \log(u_1^+ + v_1^+) / 691.12 \}$$

y la solución 1 es de NiCl₂ a la concentración C tenemos finalmente :



$$E_U = 0.059157 \left((11.87 - 22.3C) / (184.3C - 691.12) \right) \times \log(184.3C / 691.12) \quad (26b)$$

La ec. (23) queda ahora en la forma siguiente:

$$E = k \log \frac{M_{K_{ps}}(AgCl)}{ac_{K_{ps}}(AgCl)} + k \log \frac{ac_{a_{Cl}}}{M_{a_{Cl}}} - (RT/F) \left(\int_{mez}^2 (t_{Ni}/2) d \ln a_{NiCl_2}^3 + t_K d \ln a_{KCl}^2 \right) - \left(\int^2 (t_{Ni}/2) d \ln a_{NiCl_2}^3 + t_K d \ln a_{KCl}^2 \right) + E_U^{A'B'} \quad (27)$$

Podemos hacer las siguientes consideraciones con respecto a la celda con el fin de establecer una serie de suposiciones de naturaleza simplificadora:

Debido a la alta concentración del KCl en las dos soluciones y tomando en cuenta la pequeña diferencia entre las constantes dieléctricas de los disolventes empleados (D(agua) = 78.54; D(mezcla) = 74.18), es posible hacer las suposiciones siguientes:

$$(t_K d \ln a_{KCl}^2)_M \approx (t_K d \ln a_{KCl}^2)_{ac} \quad (28a)$$

$$ac_{a_{Cl}} = ac_{a_{KCl}} \quad \cdot \quad ac_{a_{KCl}} \approx M_{a_{KCl}} \quad (28b)$$

$$M_{a_{Cl}} = M_{a_{KCl}} \quad \cdot \quad M_{a_{KCl}} \approx M_{a_{KCl}}$$

Lo que conduce a la siguiente expresión :

$$E = k \log \frac{M_{K_{ps}}(AgCl)}{ac_{K_{ps}}(AgCl)} + E_U^{A'B'} - (RT/2F) \left(\int_1^2 (t_{Ni} d \ln a_{NiCl_2}^3)_{Mez} \right) \left(\int_1^2 (t_{Ni} d \ln a_{NiCl_2}^3)_{ac} \right) \quad (29a)$$

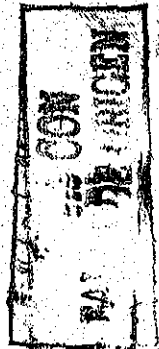
De los trabajos de Feakins(1), obtenemos los valores de la K_{ps} del AgCl en los dos medios

$$K_{ps}(AgCl) \text{ en } 10\% \text{ MeOH-H}_2\text{O} = 1.09 \times 10^{-10}$$

$$K_{ps}(AgCl) \text{ en agua} = 1.79 \times 10^{-10}$$

sustituyendo en la ec. (29a) obtenemos el resultados siguiente :

(1) D. Feakins; J. Chem. Soc. (A), 1967, pág. 753



$$\Delta E = - 0.01274 + E_U^{A'B'} - 0.02958 \left(\int_1^2 (t_{Ni} d \log \gamma_{\pm}^3 m^3) - \int_{ac}^2 (t_{Ni} d \log \gamma_{\pm}^3 m^3) \right) \quad (29b)$$

En la ec. (29b) podemos observar que la FEM de la celda es función de las constantes del producto de solubilidad del AgCl en la solución de KCl y de la actividad del NiCl₂ en las dos soluciones. Dado que la fuerza impulsora de la transferencia es la actividad del NiCl₂ ante la presencia de los dos electrodos de Ag-AgCl en los dos medios diferentes, habrá entonces una transferencia neta del NiCl₂. Tomando en cuenta que el procedimiento que se utilizará para el cálculo de las energías libres de transferencia consiste en la extrapolación a cero, con el fin de eliminar las interacciones específicas ión-ión, podemos suponer que el número de transporte del níquel es constante al considerarlo a dilución infinita (de acuerdo con Walden, el producto $\lambda_0^+ n_0$ es invariante en solventes muy similares, como sucede en éste trabajo; en donde λ_0^+ es la conductividad iónica equivalente a dilución infinita y n_0 es la viscosidad del disolvente puro). En consecuencia la ec. (29b) se transforma en la siguiente:

$$\Delta E = - 0.01274 + E_U^{A'B'} - 0.02958 t_{Ni}^{\infty} \left(\int d \log \gamma_{\pm}^3 m^3 - \int_{ac} d \log \gamma_{\pm}^3 m^3 \right)$$

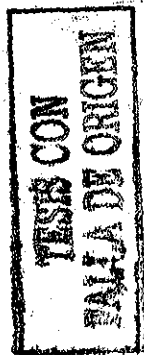
$$\text{De L. Antropov (1)} t_{Ni}^{\infty} = \lambda_0^{Ni} / \Lambda_0 = 54 / 130.4 = 0.414$$

sustituyendo en la ec. anterior y ordenando términos tenemos finalmente :

$$E^O = E - 0.01274 + E_U^{A'B'} - 0.012249 \left(\log \frac{\gamma_{\pm}^M}{\gamma_{\pm}} + \log m^M / m^{ac} \right) \quad (30)$$

para calcular los coeficientes de actividad usaremos la ec. (21b) de la pág. 62 :

(1) L. Antropov; Theoretical Electrochemistry
pág. 113, Tabla 4.2



a) solución acuosa.

$$\log \gamma_{\pm}^{ac} = - (1.7279m^{1/2}/(1 + 2.749m^{1/2})) + 3mb^{ac} - \log(1 + 0.054m) \quad (31a)$$

b) solución acuo-metanólica :

$$\log \gamma_{\pm}^M = - (1.9032m^{1/2}/(1 + 2.801m^{1/2})) + 3mb^M - \log(1 + 0.0565 m) \quad (31b)$$

Al definir la función Z(m), como se muestra en la pág 62, obtenemos la diferencia ΔZ(m) de la forma siguiente:

$$\Delta Z(m) = (1.7279m^{1/2}/(1 + 2.749m^{1/2})) - (1.903m^{1/2}/(1 + 2.801m^{1/2})) + \log(1 + 0.054m)/(1 + 0.0565m) \quad (31c)$$

La ec. (30) queda finalmente en la forma siguiente:

$$E^O = E - 0.01274 + E_U^{A'B'} - 0.012249 \log m^M/m^{ac} - 0.012249 \Delta Z(m) \quad (32)$$

La solución de la ec. (32) se efectua de acuerdo con --- los datos experimentales. Para los dos tipos de puentes salinos usados , a continuación se presentan los resultados - en forma tabulada .

T A B L A XII

i) puente salino de KCl

| | | | | | |
|-------------------|---------|---------|--------|--------|--------|
| m^{ac} mol/Kg | 0.00313 | 0.01055 | 0.0488 | 0.1048 | 0.1633 |
| m^M " | 0.00319 | 0.0108 | 0.0483 | 0.1059 | 0.1638 |
| E volt | 0.0083 | 0.0057 | 0.0048 | 0.0041 | 0.0036 |
| \bar{m} | 0.00316 | 0.0107 | 0.0486 | 0.105 | 0.1636 |
| - ΔZ(m) | 0.00831 | 0.0135 | 0.0223 | 0.0273 | 0.0302 |
| $E_U^{A'B'}$ volt | 0.0033 | 0.0027 | 0.0019 | 0.0014 | 0.0011 |
| - E^O volt | 0.00115 | 0.0044 | 0.0057 | 0.0070 | 0.0077 |

En la tabla XIII se muestrah los valores con puente salino de $NiCl_2$, observándose una diferencia sustancial en los va lores de E^O .



T A B L A XIII

i) puente salino de NiCl₂.

| | | | | | | |
|--------------------------------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|
| m ^{ac} | mol/Kg | 0.00313 | 0.01055 | 0.0488 | 0.1048 | 0.1633 |
| m ^M | " | 0.00319 | 0.0108 | 0.0483 | 0.1059 | 0.1638 |
| E | voltio | 0.1372 | 0.1167 | 0.0890 | 0.0724 | 0.0635 |
| \bar{m} | mol/Kg | 0.00316 | 0.0107 | 0.0486 | 0.1054 | 0.1636 |
| Z (m) | | 0.00831 | 0.0135 | 0.0223 | 0.0273 | 0.0302 |
| E _U ^{A'B'} | volt | 0.0031 | 0.0025 | 0.0017 | 0.0013 | 0.0010 |
| E ^o | voltios | 0.1275 | 0.1064 | 0.0783 | 0.0612 | 0.0521 |

El valor de E^o para m = 0 (pág. 62) es el requerido para -- el cálculo de la energía libre de transferencia. Su valor -- lo obtendremos por la técnica estadística de mínimos cuadra dos, usando la siguiente expresión:

$$E_m^o = \frac{(E^o)(\bar{m}^2) - (E^o\bar{m})(\bar{m})}{(N(\bar{m}^2) - (\bar{m})^2)} \quad (33)$$

en donde N es el número de determinaciones.

En la Tabla XIV se muestran los resultados para el puente -- de cloruro de potasio y de cloruro de níquel.

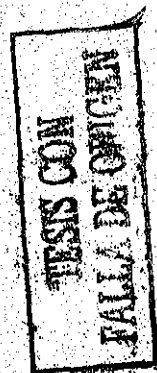
T A B L A XIV

A) puente de KCl.

| | \bar{m} | E ^o | \bar{m}^2 | E ^o \bar{m} |
|------|-----------|----------------|----------------------|--------------------------|
| | 0.003162 | -0.00115 | 1 x 10 ⁻⁶ | -0.0000036 |
| | 0.01068 | -0.00441 | 0.000114 | -0.0000471 |
| | 0.04858 | -0.00571 | 0.00236 | -0.000277 |
| | 0.10535 | -0.00696 | 0.0111 | -0.000733 |
| | 0.16355 | -0.00769 | 0.02675 | -0.001258 |
| Suma | 0.33132 | -0.02592 | 0.04033 | -0.00232 |

B) puente de NiCl₂.

| | | | | |
|------|---------|--------|----------------------|-----------|
| | 0.00316 | 0.1275 | 1 x 10 ⁻⁶ | 0.0004031 |
| | 0.01068 | 0.1064 | 0.000114 | 0.001136 |
| | 0.04859 | 0.0783 | 0.00236 | 0.003804 |
| | 0.10535 | 0.0612 | 0.0111 | 0.006447 |
| | 0.16355 | 0.0521 | 0.02675 | 0.008521 |
| Suma | 0.33132 | 0.4255 | 0.04033 | 0.02031 |



Sustituyendo en la ec. (33) obtenemos los siguientes resultados :

A) puente de KCl: $E_m^{\circ} = - 0.00301 \text{ v}$

B) puente de NiCl_2 : $E_m^{\circ} = 0.1135 \text{ v}$

Las energías libres de transferencia las calculamos --
empleando la ec.(23) o (24) del capítulo III :

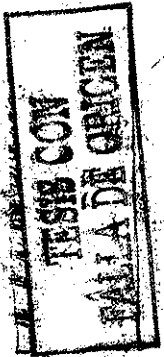
$$\Delta G_{\text{tr}}^{\circ} (10\%) = 129.18 + 192974 E_m^{\circ} \quad (\text{III-24})$$

A) puente de KCl:

$$\Delta G_{\text{tr}}^{\circ} = - 451.7 \text{ J} = - 108 \text{ Cal}$$

B) puente de NiCl_2 :

$$\Delta G_{\text{tr}}^{\circ} = 22031.7 \text{ J} = 5260 \text{ Cal}$$



VI. CONCLUSIONES .

1.- Conductividad.

a) Experimental.

Se observa en la Fig. V-1 que en las dos soluciones, se presentan desviaciones muy marcadas en un intervalo de concentraciones comprendido entre 0.12 m - 0.32 m, que se deben muy probablemente a la formación de una estructura iónica estable, la cual disminuye el número de iones portadores produciéndose la disminución observada de la conductividad. Se observa que ésto debe corresponder a una marcada disminución del grado de disociación (Tabla III y IV); -- ésto produjo la necesidad de postular la formación de es-- estructuras estables (NiCl^+). Ello nos indujo a calcular el -- grado de disociación bajo la suposición mencionada, objetivo que se llevo a cabo y que es reportado en la tabla V --- (empleando la ec. (4) y los datos de Sillén). En éste cálculo se observó una marcada disminución del grado de disociación lo cual comprueba el hecho experimental observado.

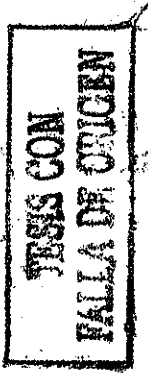
b) Teórico .

Se calculó la conductividad de las soluciones -- bajo dos condiciones :

i) sin asociación (ec. (6), (8) y (9)), se reportan en la tabla VI los resultados obtenidos. Como era de esperarse no se presenta semejanza entre los resultados experimentales y los calculados.

ii) con asociación (ec. (10), (13) y (14)), se reportan en las Tablas VII y VIII los resultados obtenidos y se comparan con los experimentales; se obtiene la desviación en -- por ciento de los resultados teóricos.

En las dos soluciones se observan desviaciones positivas -- que aumentan con el incremento de la concentración. Para -- concentraciones en los alrededores de 0.2 M, se obtienen -- errores no mayores del 8% en solución acuosa y no mayores -- del 6% en la mezcla acuo-metanólica.



Para las dos soluciones se hizo un análisis estadístico mediante la distribución Chi Cuadrada. En el caso de la solución acuosa se observa un 90% de confianza como mínimo -- para la información calculada. Mientras que en el caso de la solución acuo-metanólica se obtiene un 97.5 % de confianza como mínimo para la información calculada.

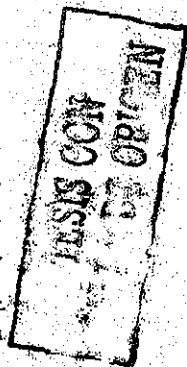
2. Coeficientes de Actividad.

Se han calculado los coeficientes de actividad -- del NiCl_2 para las dos soluciones, empleando la ec. de Debye-Huckel y la ec. de Pitzer (que además de tomar en cuenta la interacción electrostática representada por el modelo de Debye-Huckel, considera el efecto cinético del centro duro del ión). En la Fig. V-5 se muestran los resultados obtenidos, se observa la misma tendencia de variación en las dos curvas, y en el caso de la mezcla se presentan valores menores del coeficiente de actividad.

3. Grado de disociación.

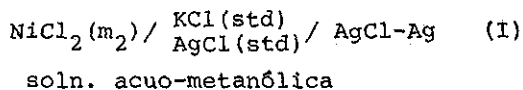
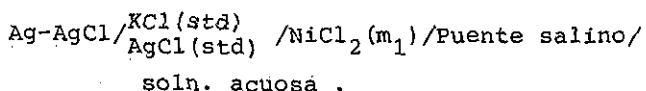
Se ha calculado el grado de disociación a partir de las medidas de conductividad realizadas, y se encontró que en el intervalo $0.12 < m > 0.32$ éste tomaba valores muy bajos en las dos soluciones, es muy probable que ésta sea la causa que originó la disminución tan fuerte de la conductividad. Sin embargo esto requiere de estudios mas finos -- como las técnicas que empelan frecuencias ultrasónicas(1), con el fin de conocer el equilibrio de los complejos iónicos y la participación del metanol, tanto en la estabilización de la estructura del agua como en la formación de los solvatos . Como no se dispone de una mayor cantidad de resultados experimentales, no es posible establecer conclusiones definitivas

(1) M.J.Blandamer; Chemical Ultrasonics; pág 47 y 114
Academic Press; 1973



4. Potencial de la Celda

Se ha medido la fuerza electromotriz de la celda :



Se observó lo siguiente :

i) las técnicas potenciométricas tradicionales para la determinación de la FEM no se pudieron emplear debido a la alta impedancia de la celda, por lo que fue necesario utilizar un voltmetro digital que tiene acoplado un amplificador con alta impedancia de entrada .

ii) se muestra mediante las suposiciones :

$$(t_K \text{dln } a_{\text{KCl}}^2)_{\text{ac}} = (t_K \text{dln } a_{\text{KCl}}^2)_{\text{mez}} \quad (28a)$$

$$a_{\text{KCl}}^{\text{ac}} = M_{\text{KCl}}^{\text{ac}} \quad (28b)$$

$$a_{t_{\text{K}^+}}^{\text{ac}} = M_{t_{\text{K}^+}}^{\text{ac}} \quad (28c)$$

que la celda (I) se puede utilizar para determinar las FEM de transferencia del NiCl_2 de agua a la mezcla acuo-metanólica .

iii) se emplearon dos puentes salinos, uno de KCl y otro de NiCl_2 utilizando la técnica de extrapolación a molaridad cero, se obtuvieron los valores de la FEM para cada uno. Los valores son :

$$E^{\circ}(\text{KCl}) = - 0.00301 \text{ voltios}$$

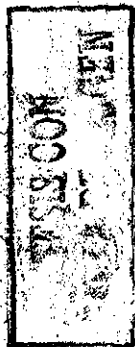
$$E^{\circ}(\text{NiCl}_2) = 0.1135 \text{ voltios}$$

iv) Los valores de las energía libres de Gibbs de transferencia del NiCl_2 de la celda (I) para cada puente salino son los siguientes:

$$\text{a) puente de KCl : } \Delta G_{\text{tr}}^{\circ} = - 108 \text{ Cal}$$

$$\text{b) puente de NiCl}_2: \Delta G_{\text{tr}}^{\circ} = 5262 \text{ Cal}$$

Es necesario analizar estos resultados tomando como referencia aquellos que han sido reportados en la literatura para iones con igual valencia.



Pearson(1) considera al Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} como sustancias frontera entre los ácidos blandos y duros. Para un estado de oxidación fijo (digamos +2), los iones de los metales de transición tienden a ser mas blandos al ir de izquierda a derecha de la tabla periódica. Entonces el Zn^{2+} , Cu^{2+} y Cd^{2+} son ácidos mas blandos que el Ni^{2+} ; esto implica que hay una tendencia a disminuir de la energía de interacción electrostática con el aumento del radio iónico. Por otro lado, de los datos de Feakins(2)(3), se observa que la diferencia en la G_{tr}° de agua a agua-10%metanol para $Zn^{2+}2Cl^{-}$ y $Cd^{2+}2Cl^{-}$ son 307 y 302 Cal respectivamente aunque relativamente pequeña, indica un aumento en la blandura al pasar de agua al solvente mezclado.

En la Tabla VI-I se muestran los valores de Feakins (2)(3) y de Corsaro(4) para las energías libres de transferencia.

T A B L A I

Energías libres de transferencia de agua a una mezcla de agua-metanol(10%) a 25°C .

| Sustancia | 1/2 $G_{tr}^{\circ} (M^{2+} \cdot 2Cl^{-})$ Cal | r_c Å |
|--|---|---------|
| BaCl ₂ | 392 | 0.74 |
| ZnCl ₂ | 307 | 1.35 |
| CdCl ₂ | 302 | 1.03 |
| NiCl ₂ (KCl) | - 54 | 1.28 |
| NiCl ₂ (NiCl ₂) | 2631 | 1.28 |

- (1) Survey of Progress in Chemistry; Vol. 5 Ac. Press pág 1
- (2) D.Feakins ; J.C.S. Faraday I, 1972, 68, 1390
- (3) D.Feakins ; J.C.S. A , 1970, 3121
- (4) G.Corsaro; J. Electrochem. Soc., 1957, 104, 52



Podemos observar, que automáticamente se excluye el valor -
obtenido cuando se utiliza el puente de KCl. El valor resul-
tante para el puente de NiCl_2 es considerablemente mayor al
de los reportados para los otros cloruros. Es indudable que
será conveniente en investigaciones próximas repetir con la
técnica empleada en éste trabajo, la determinación de las -
energías libres de transferencia para el ZnCl_2 y CdCl_2 de -
los cuales disponemos información.

Por el momento, no es posible establecer conclusiones defi-
nitivas hasta no haber realizado lo anteriormente expresado.

