

1138497



1/703

UNIVERSIDAD
de SEVILLA

Departamento de Química Física

*Estudio de Volúmenes Molares Parciales a Dilución
Infinita de Electrolitos en Medios Acuorgánicos.
Análisis de Contribuciones Iónicas.*

Eugenio García Pañeda



UNIVERSIDAD
de SEVILLA

Departamento de Química Física

*Estudio de Volúmenes Molares Parciales a Dilución
Infinita de Electrolitos en Medios Acuorgánicos.
Análisis de Contribuciones Iónicas.*

Dpto de Química Física
Facultad de Química

3/7/98
20 de Julio de 1998
3 Julio 98
Química Físic.

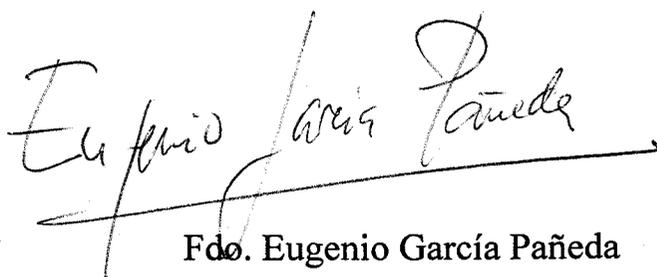
Tesis Doctoral presentada por
Eugenio García Pañeda
Sevilla, Junio de 1998

79

71

01 JUL. 1998

Trabajo para optar al grado
de Doctor en Ciencias Químicas
(Química Física)



Fdo. Eugenio García Pañeda

Director

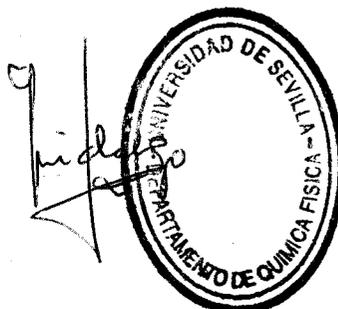


Fdo.: Alfredo Maestre Álvarez
Profesor Titular de Química Física
de la Universidad de Sevilla

JOSÉ HIDALGO TOLEDO, Profesor Titular y Director del Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla,

INFORMA: que el trabajo presentado como Tesis Doctoral por D. Eugenio García Pañeda, titulado: *Estudio de Volúmenes Molares Parciales a Dilución Infinita de Electrolitos en Medios Acuoorgánicos. Análisis de Contribuciones Iónicas*, ha sido realizado en los laboratorios de este Departamento y reúne las condiciones exigidas según la legislación vigente.

Y para que así conste, firmo el presente informe en Sevilla a 26 de Junio de 1998.

The image shows a handwritten signature in black ink, which appears to be 'Hidalgo Toledo'. To the right of the signature is a circular official stamp. The stamp contains the text 'UNIVERSIDAD DE SEVILLA' at the top and 'DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA' at the bottom, both following the curve of the circle.

Fdo.: José Hidalgo Toledo

ALFREDO MAESTRE ALVAREZ, Profesor Titular de Química Física de la Universidad de Sevilla

INFORMA: que el trabajo presentado como Tesis Doctoral por D. Eugenio García Pañeda, titulado: *Estudio de Volúmenes Molares Parciales a Dilución Infinita de Electrolitos en Medios Acuorgánicos. Análisis de Contribuciones Iónicas*, ha sido realizado bajo mi dirección y reúne las condiciones exigidas según la legislación vigente.

Y para que conste, firmo el presente informe en Sevilla a 26 de Junio de 1998.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Alfredo Maestre Alvarez', with a horizontal line underneath the name.

Fdo: Alfredo Maestre Alvarez

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento:

A los Profesores D. Alfredo Maestre Alvarez y D. Cayetano Yanes Durán, por su motivación y constante apoyo en la realización de esta tesis.

Al Profesor D. Felipe F. Hernández Luis del Departamento de Química Física de la Universidad de La Laguna (Tenerife), donde aprendí con su ayuda la técnica de medidas de números de transporte.

A los Profesores D. Juan J. Calvente Pacheco, D. Daniel Mozo Llamazares y D. Emilio Roldán González, por sus acertadas observaciones en la puesta a punto de algunas técnicas experimentales.

A todos los miembros del Departamento de Química Física, especialmente al Profesor D. Rafael Jimenez Xindreu, por su amistad y ayuda.

Al Profesor Hirumitsu Hirakawa del Departamento de Electrónica de la Universidad de Kagoshima (Japón) por la colaboración y realización de las medidas de Potencial de Sedimentación.

A la Compañía Sevillana de Electricidad, por la donación desinteresada e ilimitada de aceite de transformador necesario para las medidas de conductividad.

FE DE ERRATAS

Página	Donde dice	Debe decir
13, línea 6	...(25.00±0.01) K	...(25.00±0.01) °C
15	falta el nombre de la abscisa	x_{DMF}
20, línea 6	KI	LiCl
26	figura 11 con símbolos confusos	corregida
52 y 53	orden alterado	corregido
58	$t_i^0 < 0$	$t_i^0 < 0.5$
62, penúltima línea la diferencia entre	suprimido
63, línea 3	La tabla 2	La tabla 1
64, en la tabla	$t^0(\text{Na}^+)$	$t^{0'}(\text{Na}^+)$
68-70, tablas 2 y 3	T_+ y T_+^0	t_+ y t_+^0
71 y 72 , tabla 4	t^0 y t_+^0	$t^{0'}$ y $t_+^{0'}$
73, tabla 6	...estándar del ajuste	...estándar del ajuste, s
73, tabla 6	σ (s)	s
74, tabla 7	...estándar del ajuste	...estándar del ajuste, s
80, esquema de las pilas (A) y (B)	falta $E(V)$ y $E_{\text{ref}}(V)$	añadidos
80, ecuación (11)	$\Delta E = 2k...$	$\Delta E = E - E_{\text{ref}} = 2k...$
82, figura 1	falta el nombre de la abscisa	incluida en el pie de fig.
86-88, tablas 2 y 3	$E^0 - E$	ΔE
88, tabla 4	... (m = 0.01)	... (m = 0.1)
106, ec. de Hepler	$V_2(\text{ion}) = ...$	$V_i = ...$
106, línea 19	... $V_{2.r}$... $V_i^0.r$
107-109 y 112, figs.4-6 y 8	en ordenadas, $V.r$	$V^0.r$
125, en la 1ª conclusión hasta el 45%	hasta porcentajes inferiores al 45%

INDICE

INTRODUCCIÓN y OBJETIVOS	1
CAPÍTULO I :Volúmenes Molares Parciales a Dilución Infinita	5
CAPÍTULO II: Conductividades	32
CAPÍTULO III: Números de Transporte	51
CAPÍTULO IV : Coeficientes de Actividad	76
CAPÍTULO V : Potenciales de Sedimentación	90
DISCUSIÓN	102
CONCLUSIONES	125

INTRODUCCIÓN y OBJETIVOS

Introducción.

El progreso en el conocimiento de la estructura y dinámica de las disoluciones acuosas se ha basado fundamentalmente en el desarrollo de cuatro áreas ¹.

- a) microcalorímetros de alta precisión, densímetros y dispositivos para la medida de propiedades coligativas, que han permitido el estudio sistemático de propiedades termodinámicas de mezclas binarias a muy baja concentración y en un amplio margen de presión y temperatura.
- b) los métodos de dispersión (luz, Rayos X y neutrones) que han proporcionado información sobre las fluctuaciones de la concentración en el sistema estudiado (microheterogeneidades).
- c) los estudios de relajación, en particular la relajación magnética nuclear, han sido útiles en comprobar la conducta difusional de las mezclas acuosas binarias.
- d) las teorías moleculares de líquidos y disoluciones se han desarrollado de tal forma que no es necesario tratar el disolvente como un continuo y aparecer en los cálculos a través de alguna propiedad macroscópica, tal como la viscosidad o la permitividad dieléctrica. Un gran esfuerzo se ha dedicado al papel del agua en los procesos químicos y bioquímicos.
- e) finalmente, los anteriores apartados han sido apoyados por el espectacular desarrollo de los ordenadores, los cuales han dado origen a una nueva rama de la Química en disolución: la simulación por ordenador.

Las propiedades termodinámicas son el punto de partida para muchas investigaciones sobre disoluciones o mezclas líquidas. Pueden ser definidas rigurosamente y medidas con gran precisión. Sin embargo, son propiedades macrocópicas en las que se obtiene solo información de los estados del sistema como un todo promediado en el espacio, tiempo y especies. Son, no obstante, ideales para comprobaciones cuantitativas de modelos y teorías sobre disoluciones.

Los estudios de propiedades termodinámicas de electrolitos en medios acuosos han sido durante muchos años, y aún hoy día, objeto de gran interés para científicos y tecnólogos². Sin embargo, los correspondientes en medios acuoorgánicos y no acuosos son más recientes, aunque no exentos de gran importancia científica y técnica³.

La introducción en el medio de un electrolito que puede disociarse, total o parcialmente, introduce una complicación adicional en la interpretación de los fenómenos observados. Mientras que la conducta de una disolución electrolítica puede ser tratada, en sentido termodinámico, sin recurrir al conocimiento de las propiedades individuales, la descripción del sistema queda incompleta, a menos que las propiedades específicas de cada tipo de ión solvatado sea caracterizada. En principio, no hay forma de separar las contribuciones de los diferentes iones a la propiedad considerada mediante métodos puramente termodinámicos. Ello es consecuencia de las interacciones coulombianas de largo alcance entre los iones, que dan lugar a disoluciones electricamente neutras. De modo que en las disoluciones iónicas las concentración de iones positivos y negativos no pueden variar independientemente⁴. Así por ejemplo, en el caso del potencial químico μ_s , solo se obtiene experimentalmente el de la sal como un todo.

El interés que para un cierto sector de químicos, dedicados a la extracción de disolventes en hidrometalurgia, diferentes escalas de pH, escalas de potencial de electrodo estándar, etc., tiene el disponer de datos termodinámicos de propiedades iónicas individuales en agua, en mezclas acuoorgánicas y en disolventes no acuosos, dió lugar a que la comisión de Química Electroanalítica de la IUPAC comenzase un proyecto en 1979, llamado "Thermodynamic Constants for Individual Ionic Species",

en el que se ensayaron diversas aproximaciones no termodinámicas, no exentas de crítica, con el fin de obtener la correspondiente contribución del catión y del anión en diversas funciones termodinámicas (H , S , G , V y C_p)⁵. Los diferentes procedimientos experimentales y teóricos han sido detalladamente descritos⁶ y revisados en la bibliografía⁷.

Los volúmenes molares parciales de electrolitos disueltos en agua o en otro medio son usados para examinar diversos tipos de interacciones, tales como ión-disolvente, ión-ión y disolvente-disolvente. La extrapolación a dilución infinita, V_2^∞ , elimina las interacción ión-ión y permite estudiar las interacciones de los iones con el disolvente, la estructura de éste en relación con la acomodación de los iones en él y su reacción como consecuencia de la presencia de aquéllos. Resulta evidente que disponer de los correspondientes valores iónicos es importante. No obstante, entre todas las magnitudes termodinámicas desdobladas, el volumen es el que presenta mayores dificultades, tanto teóricas como experimentales.

Fundamentalmente, podemos clasificar los métodos desarrollados para la división del volumen en sus contribuciones iónicas en dos grupos: a) métodos basados en alguna suposición no termodinámica y b) métodos experimentales basados en la determinación del potencial de vibración ultrasónico (UVP) o del potencial de sedimentación (SP), que, en principio, no necesitan de suposición alguna.

Inicialmente, los estudios de volúmenes molares parciales de electrolitos a dilución infinita, V_2^0 , se realizaron en agua como disolvente y tanto el método a) como el b), proporcionaron valores iónicos individuales comparables⁸. Por lo que al ser el método b) un procedimiento experimental, hubo casi unanimidad en aceptarlo como el único método fiable para obtener volúmenes molares parciales iónicos a dilución infinita, V_i^0 ; a pesar de ciertas dificultades teóricas y experimentales, que comentaremos en el capítulo 1. Sin embargo, a medida que se fueron ampliando los estudios volumétricos a medios no acuosos, especialmente en disolventes apróticos dipolares puros, los diferentes métodos división proporcionaron valores de V_i^0 notablemente diferentes, no solo entre los métodos a) y b), sino, también, entre las diversas

aproximaciones que se recogen en el método a). Este hecho dio lugar a discrepancias entre algunos autores ⁸⁻¹⁰, que continúan en la actualidad ¹¹.

Objetivos

Esta tesis está basada en la determinación y análisis de los diferentes procedimientos más significativos de obtención de volúmenes molares parciales iónicos a dilución infinita de electrolitos en medios acuoorgánicos. Para ello se han escogido como electrolitos: haluros alcalinos, bromuros de tetraalquilamonio simétricos, cloruro de tetrafenilfosfonio, cloruro de tetrafenilarsonio y tetrafenilborato sódico; y como disolventes: mezclas acuosas binarias de N,N'-dimetilformamida (DMF), dimetil sulfóxido (DMSO) y 2-metil-2-butanol (TPA).

Referencias.

- ¹ F. Franks y J.E. Desnoyers, *Water Science Reviews 1*, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- ² a) Water, A comprehensive Treatise, ed. F. Franks, vol.3, *Aqueous Solutions of Simple Electrolytes*, cap. 1 y 2. Plenum Press, New York, 1973. b) K.S. Pitzer, *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1991.
- ³ O. Popovych y R.P.T. Tomkins, *Nonaqueous Solution Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1981.
- ⁴ E.A. Guggenheim, *Thermodynamics*, 8ª ed. revis., North-Holland, Amsterdam, 1981.
- ⁵ Y. Marcus, *Pure and Applied Chemistry*, **57**, 1103 (1985); **57**, 1129 (1985); **62**, 899 (1990).
- ⁶ B.E. Conway, *J. Solution Chem.*, **7**, 721 (1978).
- ⁷ Y. Marcus, *Ion Solvation*, John Wiley and Sons, Chichester, 1985.
- ⁸ B. Krumgalz, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, **76**, 1887 (1980).
- ⁹ R. Zana, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, **78**, 1323 (1982).
- ¹⁰ B. Krumgalz, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, **78**, 1327 (1982).
- ¹¹ G. Hefter y Y. Marcus, *J. Solution Chem.*, **26**, 249 (1997).

CAPÍTULO I

CAPÍTULO I

Volúmenes Molares Parciales a Dilución Infinita

Introducción.

1. Definiciones.

2. Extrapolación a dilución infinita.

3. Volúmenes molares parciales iónicos. Criterios de desdoble.

4. Aparatos y procedimientos experimentales.

5. Disolventes.

6. Determinación de volúmenes molares parciales a dilución infinita.

6.1. Mezclas DMF-H₂O.

6.2. Mezclas DMSO-H₂O.

6.3. Mezclas TPA-H₂O.

Introducción.

Este capítulo se centra en el estudio de volúmenes molares parciales de electrolitos a dilución infinita de una serie de haluros alcalinos, haluros de tetraalquilamonio, Ph_4PCl , Ph_4AsCl y NaBPh_4 en mezclas acuosas de N,N' -dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO) y 2-metil-2-butanol (TPA), a 25°C , a partir de medidas de densidad.

Las mezclas DMF + H_2O , DMSO + H_2O y TPA + H_2O , que en los dos primeros casos cubrieron todo el rango de fracción molar, mientras que en el tercero se estudiaron porcentajes en peso de 2.5, 5, 7.5, 10, 80 y 90 %, debido a la insolubilidad del TPA en agua en una banda comprendida entre un 10 y un 80 % en peso de TPA.

Para conocer el comportamiento de estas mezclas se puede realizar un estudio de su volumen y su capacidad calorífica de exceso. La metodología de su estudio presenta tres opciones :

1. Determinar las propiedades de exceso y representarlas frente a la fracción molar de los componentes.
2. Calcular las propiedades aparentes y representarlas frente a la molalidad del codisolvente.
3. Cuantificar la relación entre propiedades de exceso y el producto de ambas fracciones molares y representarlas frente a la fracción molar del codisolvente.

El primer método da información en todo el rango de fracciones molares, pero no aclara suficientemente la conducta del disolvente cerca de los componentes puros. El segundo hace hincapié en este último extremo para un componente y no cubre el resto. Finalmente, el último exige que se cumpla la ecuación de Redlich-Kister en todo el ámbito estudiado ¹.

Las propiedades de exceso de los disolventes estudiados no cumplen con esta ecuación, porque tienen un coeficiente independiente considerable, incluso para funciones polinómicas de grado superior a cuatro, por tanto no se puede usar. Se ha utilizado el primer método para las mezclas acuosas con DMSO y con DMF, que se han estudiado en todo el intervalo de composición, y el segundo para el TPA que sólo es soluble en los valores extremos de la fracción molar.

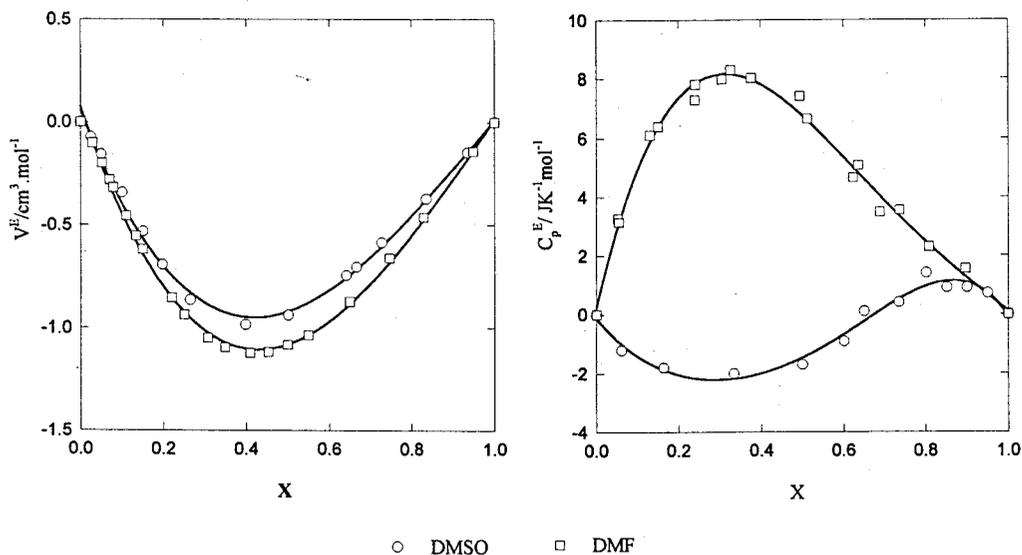


Figura 1. Variación de V^E y C_p^E frente a la fracción molar de codisolvente en mezclas DMSO + H₂O y DMF + H₂O.

En la figura 1 se representan los volúmenes y las capacidades caloríficas de exceso para las mezclas DMF + H₂O ² y DMSO + H₂O ³. La representación de V^E frente a la fracción molar es negativa para ambas y muy similar. Muestran mínimos en torno a $x_{DMF} = 0.4$ de valor -1 y $-1.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ para DMSO + H₂O y DMF + H₂O respectivamente. Por el contrario, los valores de C_p^E son opuestos. Mientras que el C_p^E de la mezcla DMSO + H₂O tiene forma sigmoidea, con valores negativos y positivos, los correspondientes con DMF son positivos, con un máximo de $8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ para una $x_{DMF} \approx 0.5$. Se debe tener presente que las capacidades caloríficas no reflejan las energías de interacción, sino su variación con la temperatura.

Se han realizado estudios termodinámicos ⁴, espectroscópicos ⁵ y ultrasónicos ⁶ de mezclas acuosas con DMSO, DMF y, en general, con disolventes orgánicos. Se ha llegado a la conclusión que hay dos efectos competitivos que determinan la forma de las curvas de ϕ_v frente a la fracción molar de codisolvente:

1. Si las interacciones agua-agua aumentan con la adición de codisolvente, se presenta un mínimo (DMF, DMSO, TPA) y C_p^E es normalmente negativa.

2. Si las interacciones agua-codisolvente son determinantes, la curva $\phi_v - x_{\text{cod}}$ es uniforme, generalmente las C_p^E son positivas y se produce la ruptura de la estructura del agua.

En el caso del DMSO y DMF, el mínimo está en torno a una $x_{\text{codisv}} = 0.2$. Se interpreta que al aumentar las interacciones entre las moléculas de agua, a través de puentes de hidrógeno, se deja un espacio vacío que va siendo ocupado por el codisolvente hasta que se alcanza valor máximo de empaquetamiento y, a partir de ese punto, vuelve a crecer el volumen. Este tipo de mezclas suelen dividirse en tres regiones:

a) Una región rica en agua, que posee una estructura de clatrato con fuertes interacciones agua-agua.

b) Una región intermedia, con estructuras cercanas a complejos codisolvente- H_2O .

c) Una región de alto porcentaje en codisolvente donde las interacciones son del tipo dipolo-dipolo.

En última instancia no hay una solución de continuidad entre las estructuras propuestas y en muchos casos coexisten.

En la figura 2 se muestran las representaciones de ϕ_v y ϕ_c frente a la molalidad de TPA⁷. Es un ejemplo del primer grupo, pero con variaciones menos pronunciadas que los anteriores, observándose un ligero decrecimiento de ϕ_v ($S_v = -1.39$) hasta una $x = 0.015$, mientras que el ϕ_c , cuyo valor a dilución infinita es $541 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, aumenta con la molalidad del TPA de acuerdo a un polinomio de segundo grado, típica conducta de las mezclas alcohol-agua. Algunos autores explican su comportamiento en términos de interacciones hidrofóbicas⁸, después de comprobar que S_v es negativa y que la relación de Hepler⁹, $(\delta^2 V_2 / \delta T^2)$, es positiva como en todos los alcoholes, lo que contribuye a indicar que tienden a reforzar la estructura del agua. También se podría considerar como un caso intermedio entre los dos modelos propuestos con anterioridad.

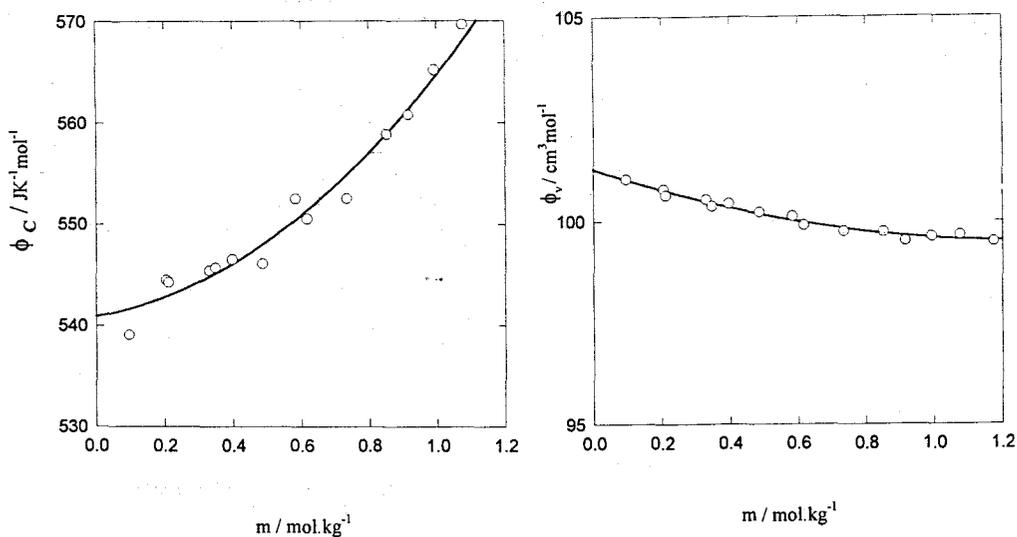


Figura 2. Variación de ϕ_C y ϕ_v con la molalidad de TPA.

1. Definiciones

El volumen molar parcial de un electrolito V_2 , se define como el cambio en el volumen de una disolución cuando se añade un mol de electrolito, de tal suerte que no se modifica su concentración debido a la gran cantidad de disolvente, manteniendo constante la presión, la temperatura y el número de moles de otros componentes.

Si lo expresamos matemáticamente:

$$V_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1,\dots} \quad (1)$$

donde n_1 indica el número de moles de disolvente, el volumen total de la disolución obedece a la expresión:

$$V = n_1 \cdot V_1 + n_2 \cdot V_2 + \dots, \text{ a T y P constantes.} \quad (2)$$

Un concepto más operativo es el de volumen molar aparente ϕ_v , que se define:

$$\phi_v = \frac{V - n_1 \cdot V_1^0}{n_2} \quad T, P \text{ constantes} \quad (3)$$

en la que V es el volumen de la disolución que contiene n_1 moles de disolvente y n_2 moles de electrolito. $V_1^0 = \frac{M_1}{d^0}$ es el volumen molar del disolvente puro a la P y T indicadas, M_1 el número de gramos por mol de disolvente y d^0 su densidad.

$$V_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = \phi_V + n_2 \cdot \left(\frac{\partial \phi_V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad (4)$$

y como:

$$V_1 = \frac{V - n_2 \cdot V_2}{n_1} = \frac{1}{n_1} \left[n_1 \cdot V_1^0 - n_2 \cdot \left(\frac{\partial \phi_V}{\partial n_2} \right) \right]_{T,P,n_1} \quad (5)$$

A su vez el volumen molar aparente:

$$\phi_v = \frac{1}{n_2} \left(\frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{d} - n_1 V_1^0 \right) \quad (6)$$

Si se usa la escala de concentración molar $n_2 = m$

$$\phi_v = \frac{1}{m} \left(\frac{1000 + m \cdot M_2}{d} - \frac{1000}{d^0} \right) = \frac{1000(d^0 - d)}{m d d^0} + \frac{M_2}{d} \quad (7)$$

donde d es la densidad de la disolución y d^0 la correspondiente al disolvente. Si la concentración del electrolito se expresa en la escala de molaridad, entonces:

$$\phi_v = \frac{1000(d^0 - d)}{c d d^0} + \frac{M_2}{d^0} \quad (8)$$

y la relación entre el volumen molar parcial del electrolito y su volumen aparente viene dada por la expresión:

$$V_2 = \phi_v + \frac{m^{\frac{1}{2}}}{2} \left(\frac{\partial \phi_v}{\partial \sqrt{m}} \right) \quad (9)$$

A dilución infinita, el volumen molal parcial y el volumen molar aparente son iguales. Los volúmenes molares aparentes son determinados por medidas de densidad. La exactitud del método va asociada con los errores cometidos en la medida de la concentración y la densidad; cuyas expresiones se exponen a continuación:

$$\Delta \phi_v = \left(\frac{M_2}{d^0} - \phi_v \right) \frac{\delta c}{c} \quad (10)$$

$$\Delta \phi_v = \left(\frac{-1000}{c} \right) \frac{\delta d}{d^0} \quad (11)$$

las ecuaciones (10) y (11) ponen de manifiesto que en disoluciones diluidas ϕ_v no depende en gran medida de la concentración, mientras que sí está afectada por la densidad, de tal forma, que para una concentración de 0.01 M, un error de 1-ppm en d causa un error de $0.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ en ϕ_v ¹⁰.

2. Extrapolación a dilución infinita.

El volumen molar aparente de un electrolito depende de su concentración. Resulta interesante extrapolar su valor a dilución infinita. La ecuación de Masson relaciona estas magnitudes:

$$\phi_v = \phi_v^0 + S_v^* \sqrt{m} \quad (12)$$

Esta ecuación ha sido modificada por Redlich y Meyer¹¹, de tal forma que S_v para electrolitos de la misma carga, depende sólo del disolvente si obedece la ley límite de Debye-Hückel. La ecuación toma la forma :

$$\phi_v = \phi_v^0 + S_v \sqrt{c} + b_v c \quad (13)$$

en la que S_v es la pendiente límite teórica, dependiente exclusivamente del tipo de disolvente y de la carga del electrolito y b_v una constante empírica, para una T y P

dadas. La aplicación de la ecuación (13) lleva consigo el conocimiento del valor de S_v en el medio estudiado. $S_v = k \cdot w^{3/2}$; $k = N_A^2 \cdot e^3 (8\pi / 10^3 \cdot RT \cdot \epsilon^3)^{1/2} ((\partial \ln \epsilon / \partial P) - \beta / 3)$, donde e es la carga electrostática, ϵ la cte. dieléctrica y β la compresibilidad del disolvente. $w = 0.5 \sum \gamma_i z_i^2$; donde γ_i es el número de iones de especies i y valencia z_i formados por molécula de electrolito. Por tanto, es necesario conocer la variación de ϵ con la presión y la compresibilidad del disolvente para poder aplicar la expresión (13). En agua, en algunos disolvente puros y mezclas agua-metanol son conocidos los parámetros anteriores. Cuando no se dispone de éstos, los valores de V_2 a dilución infinita deben ser calculados mediante la expresión (12) o extensiones empíricas de ésta.

3. Volúmenes molares parciales iónicos a dilución infinita. Principio de aditividad.

La utilidad de los volúmenes molares parciales de electrolitos a dilución infinita se basa en la posibilidad de estudiar interacciones electrolito-disolvente y disolvente-disolvente.

El principio de aditividad establece que el volumen molar parcial de un electrolito a dilución infinita es igual a la suma de los volúmenes de sus componentes iónicos; es decir, las contribuciones iónicas son rigurosamente aditivas. La asignación de valores absolutos a las contribuciones iónicas individuales está basada en criterios no termodinámicos, como ya indicamos en la Introducción. El desconocimiento de parámetros tales como radios de iones solvatados aumenta las dificultades.

El número de criterios de asignación de volúmenes molares iónicos es amplio. En este trabajo se han seleccionado cuatro:

1. La diferencia entre el volumen molar iónico a dilución infinita entre el catión tetrafenil fosfonio y el anión tetrafenil borato es de $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ¹².

2. La relación entre los volúmenes molares iónicos del catión tetrafenil fosfonio y el anión tetrafenil borato es equivalente al cubo de la relación que existe entre sus radios de van der Waals¹³.

3. Los volúmenes molares parciales a dilución infinita para una serie dada de haluros de tetraalquilamonio son función lineal de los pesos moleculares de los correspondientes cationes (R_4N^+). Si se extrapola a peso molecular iónico cero, se obtiene el volumen molar parcial del anión de la sal en ese medio¹⁴:

$$V^0 (R_4NX) = V_i^0 (X^-) + b \cdot M (R_4N^+)$$

4. El último método utilizado para determinar los volúmenes molares iónicos en el presente trabajo es de determinación experimental, y se denomina método del potencial de sedimentación (SP), que comentaremos detalladamente en el capítulo correspondiente.

4. Aparatos y procedimientos experimentales.

4.1 Control de temperatura.

En una habitación sin ventanas y con una sola puerta de entrada-salida se instaló un sistema que consiste en un aire acondicionado provisto de bomba de calor, que puede mantener la temperatura de la habitación en ± 0.5 °C durante largos periodos de tiempo, lo que favorece el buen funcionamiento de los termostatos. La humedad relativa es también mantenida a un máximo del 60%. Esto favorece el almacenamiento de productos desecados sobre P_2O_5 anhidro.

Para todas las medidas realizadas en esta tesis: volúmenes, medidas de fem y conductividades, el control de la temperatura se realizó con un procedimiento similar al utilizado por Ashcroft¹⁵, pero con algunas modificaciones. Consiste en conectar en serie dos termostatos. Uno auxiliar (Heto, Ultrathermostat), a una temperatura de al menos cinco grados inferior a la temperatura de la experiencia, y, otro, el principal (Heto, modelo DBT), conectado directamente al sistema de medida. El principal debe ser capaz de termostatar con una precisión de $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ °C y el auxiliar con ± 0.1 °C, para obtener una estabilidad en la temperatura de al menos ± 0.01 °C

La medida de la temperatura se ha realizado mediante un termómetro digital de precisión F250 (Automatic Systems Laboratories, England), basado en la tecnología del puente de ac de ASL, y al que se le conecta un termómetro de resistencia de Pt de 100 ohm (sonda). El F250 puede usar dos sondas y medir en modo diferencial. En nuestro caso hemos usado una sonda, calibrada por National Physical Laboratories (Reino Unido) en un rango entre 0 y 50 °C. La tabla de calibración resistencia - temperatura es introducida en el microprocesador del F250. No obstante, con el fin de preservar la sonda calibrada, se contrastaron con la calibrada otras, que fueron utilizadas en todas las experiencias. Periodicamente se comprobaban frente a la calibrada. Este sistema de medida de la temperatura proporciona una seguridad en la lectura de ± 0.01 °C y una precisión de ± 0.001 °C.

4.2 Reactivos

Se ha utilizado como codisolventes N.N-dimetilformamida (DMF) (Merck, p.a., 99.8 %), dimetilsulfóxido (DMSO) (Merck, p.a., 99.5 %) y alcohol tert-amílico (TPA) (Merck, p.a., min. 99.5 %). Los dos primeros fueron mantenidos sobre tamiz molecular de 4A y el segundo sobre 3A. El agua fue purificada con un sistema Milli-Ro y Milli-Q (Millipore, $\rho = 10^7$ Ω .cm). Haluros alcalinos (MX, M = Li, Na, K, Cs y X = F, Cl, Br, I) (Merck, p.a.) se secaron en una estufa a 120 °C durante 24 h. Ph_4PCl (Janssen Chimica, G.R. 99 %) y $NaBPh_4$ (Merck, 99.5 %) fueron secados durante tres días a 70 °C en un desecador a vacío. $Ph_4AsCl \cdot H_2O$ (Merck, p.a., min. 99%) fue convertido en anhidro. Para ello se le disolvió en etanol caliente, se filtró y el filtrado se concentró por evaporación antes de precipitarlo con Cl_2CH_2 . Finalmente se secó a vacío a 50 °C durante 48 h.. Bromuros de tetraalquilamonio (R_4NBr), Merck o Fluka de la mejor calidad posible, fueron purificados por el método de Conway et al.¹⁴ Todos los electrolitos fueron introducidos en un desecador sobre P_2O_5 hasta su posterior utilización.

Las disoluciones fueron preparadas por pesada usando una balanza Mettler AE 160, con una precisión de $\pm 10^{-4}$ g, que genera una incertidumbre en la molalidad de $\pm 10^{-4}$ mol.kg⁻¹.

4.3 Medidas de densidad

Las densidades de las disoluciones fueron medidas utilizando un densímetro A. Paar, DMA 602. La temperatura de trabajo fué de (25.00 ± 0.01) K, continuamente comprobada con un termómetro A. Paar DT 100-20, que previamente se había contrastado con el sistema descrito en el apartado 4.1. La señal de salida de la célula osciladora se procesaba a través de un frecuencímetro A. Paar DMA 60.

La densidad de la disolución a medir se relaciona con el período de oscilación τ , de acuerdo con la expresión:

$$\rho = A + B\tau^2$$

donde A y B son constantes del instrumento que se determinan calibrando con fluidos de densidad conocida. Para ello se utilizaron agua ($\rho = 0.997045$ g.cm⁻³)¹⁶ y nonano ($\rho = 0.71385$ g.cm⁻³)¹⁷, previamente desaireados. El método fue comprobado midiendo el volumen molar parcial a dilución infinita para el NaCl en agua a 25 °C. El valor encontrado fue de (16.63 ± 0.15) cm³.mol⁻¹, que está de acuerdo con los valores obtenidos por diversos autores y recopilados por Millero¹⁸.

Los resultados obtenidos de densidad en función de la concentración de electrolito para los sistemas estudiados y los correspondientes volúmenes molares aparentes calculados se encuentran recogidos en un disco de 3.5 al final de esta memoria, donde se explica mediante un fichero Leame.TXT como se accede a los datos.

5. Determinación de volúmenes molares parciales a dilución infinita.

5.1. DMF-H₂O

En la tabla 1 (final de este apartado) se recogen los volúmenes molares parciales a dilución infinita de haluros alcalinos y de Ph₄PCl y NaPh₄B para mezclas DMF-H₂O. Como se muestra en la figura 3 para haluros alcalinos y hasta una $x_{\text{DMF}} \approx 0.3$, el aumento de DMF no produce modificaciones significativas en V_2^0 , excepto para el LiCl en el que el efecto de la adición de DMF empieza a ser notable desde una $x_{\text{DMF}} \approx 0.17$. Al aumentar el porcentaje de DMF en la mezcla, disminuyen los V_2^0 para todos los electrolitos.

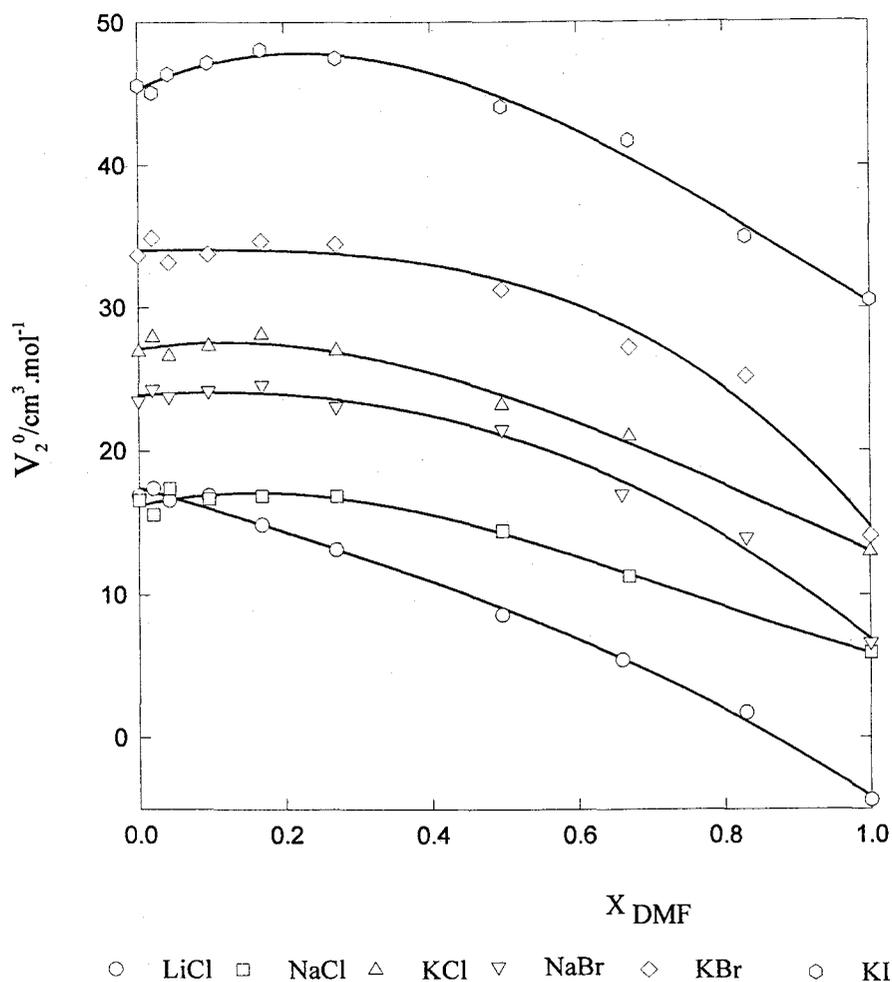


Figura 3. Representación de los V_2^0 frente a la fracción molar de DMF para haluros alcalinos en mezclas DMF + H₂O.

Las interacciones entre los iones alcalinos y los disolventes apróticos dipolares tiene lugar por el polo negativo de la molécula (DMF), mientras que el polo positivo está estéricamente impedido para interactuar con los haluros. En principio, los iones alcalinos pueden interactuar con las moléculas de H₂O o DMF, pero los iones haluros únicamente lo pueden hacer con el agua. En estudios sobre coeficientes de Jones-Dole para haluros alcalinos en mezclas de amidas y agua, Woldan¹⁹ señala que en la región rica en agua, ambos tipos de iones son solvatados selectivamente por el agua independientemente de cual sea la amida. Sin embargo Gallardo-Jiménez y Lilley²⁰ estudiando las entalpías de interacción de los haluros alcalinos con DMF en agua a través del segundo coeficiente virial entálpico $h_{\text{sal-DMF}}$, que es una medida de las interacciones entre la sal y la DMF, encuentran que es negativo tanto para el anión como para el catión, y lo es tanto más, cuanto mayor es el tamaño del ión, excepto para el LiCl. Estas consideraciones parecen indicar que hay una interacción de la DMF con la co-esfera de agua que rodea al ión correspondiente.

Según va creciendo el contenido de DMF en la mezcla, moléculas de esta especie química van sustituyendo a las de agua que rodean a los iones en la esfera de solvatación. Las interacciones que predominan son las del catión con la DMF, mientras que las del anión son mucho más débiles debido a factores estéricos. Zana y Yeager²¹ han obtenido los volúmenes molares iónicos a dilución infinita de los iones en DMF pura (UVP) y han mostrado que los valores de los aniones son muy parecidos a los que poseen en el agua, excepto para el Br^- . Sin embargo, los correspondientes a los cationes son marcadamente diferentes, lo que indica que la variación del V_2^0 es debida principalmente al comportamiento de los cationes.

La figura 4 muestra la variación del V_2^0 para el Ph_4PCl y NaBPh_4 en todo el rango de fracción molar de la mezcla $\text{DMF} + \text{H}_2\text{O}$. En este caso, a diferencia de los haluros alcalinos, el NaBPh_4 muestra un cambio significativo en la región rica en agua, con un máximo localizado aproximadamente en $x_{\text{DMF}} \approx 0.27$. A partir de esta zona, el efecto de DMF produce un marcado decrecimiento del V_2^0 , similar a los haluros alcalinos.

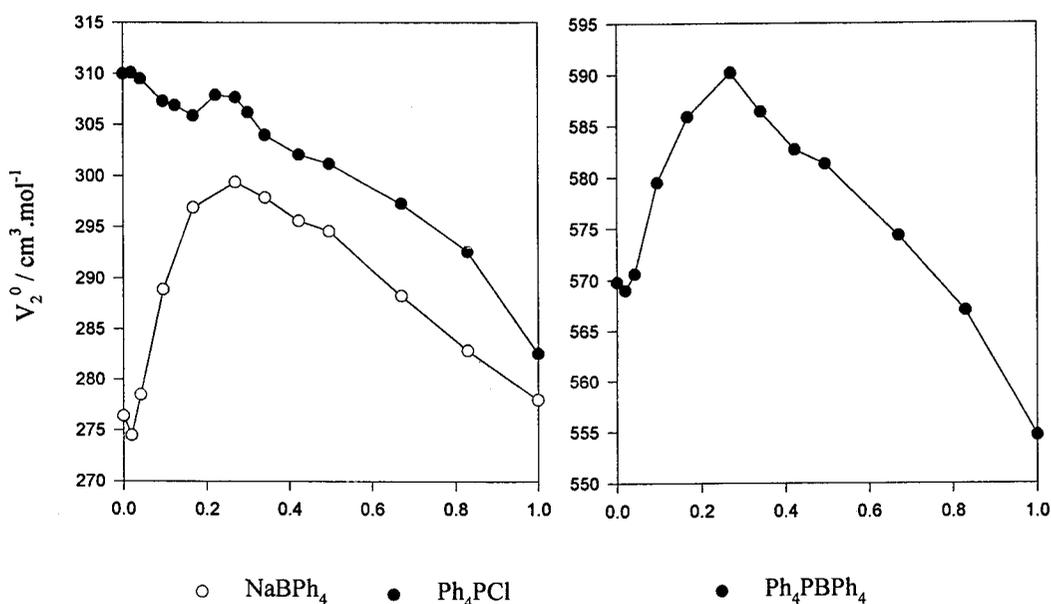


Figura 4. Variación de V_2^0 (NaBPh_4) y V_2^0 (Ph_4PCl) con la x_{DMF} .

Figura 5. Variación de V_2^0 (Ph_4PPh_4) con la x_{DMF} .

Si se considera que el tamaño de los iones Ph_4P^+ y BPh_4^- es similar, con características hidrofóbicas comparables y efectos de electrorestricción despreciables, debido a su débil campo eléctrico, se podría explicar la conducta del V_2^0 en el máximo como el resultado de interacciones hidrofóbicas ión-disolvente. El mínimo en la región rica en agua, se debería a las interacciones del contra-ión con el disolvente, especialmente el Na^+ , que como se expuso en apartados anteriores interacciona fuertemente con el agua²².

Usando el principio de aditividad, se pueden cancelar las contribuciones del Na^+ y Cl^- en V_2^0 de estos electrolitos para determinar el V_2^0 de los dos iones hidrofóbicos:

$$V_2^0(\text{Ph}_4\text{PBPh}_4) = V_2^0(\text{Ph}_4\text{PCl}) + V_2^0(\text{NaBPh}_4) - V_2^0(\text{NaCl})$$

En la figura 5 se representa el V_2^0 del Ph_4PBPh_4 frente a la x_{DMF} . Se observa que el mínimo ha desaparecido y el máximo permanece al mismo porcentaje de DMF, lo que parece confirmar que el efecto hidrofóbico es el que lo determina en esta región.

Finalmente en la región rica en DMF, la sustitución progresiva de DMF por agua en la co-esfera de estos iones, provoca una disminución del V_2^0 similar a lo observado con los haluros alcalinos.

Se han determinado los volúmenes de transferencia a dilución infinita, $\Delta_t V_2^0$, del Ph_4PBPh_4 a fin de conocer si se modifican apreciablemente en el intervalo de composición estudiado.

x_{DMF}	0.0196	0.0417	0.0955	0.1678	0.2699	0.3415	0.4965	0.6705	1.0
$\Delta_t V_2^0$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	0.8	0.8	9.7	16.1	20.4	15.2	7.3	6.1	15.1

Como se aprecia en la tabla anterior, los resultados indican que para una $x_{\text{DMF}} = 0.0955$, el volumen de transferencia es de $9.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, bastante superior a $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, que sería el error máximo acumulado en el cálculo de $\Delta_t V_2^0$ del Ph_4PBPh_4 . Por tanto, habría que justificar que el incremento de volumen es equivalente para los dos iones. Este punto será analizado en la Discusión

Se ha estudiado el V_2^0 de los bromuros de tetraalquilamonio (metilo, etilo, propilo, butilo y pentilo) en todo el rango de composición DMF + H_2O (tabla 2). En la figura 6 se representa el V_2^0 frente a la fracción molar de DMF, en la que se observa lo siguiente:

1. El V_2^0 del Me_4NBr y del Et_4NBr disminuye de forma casi constante con el aumento de DMF en la mezcla, así por ejemplo disminuye desde 35.3 a $25.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ al pasar de $x_{\text{DMF}} = 0$ a $x_{\text{DMF}} = 1$.
2. El V_2^0 del Pr_4NBr , en el mismo intervalo que en el caso anterior, disminuye en $18.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, sin embargo se distinguen tres partes: una disminución de unos $9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ hasta una fracción molar de 0.2 de DMF, posteriormente mantiene su valor hasta que la fracción molar toma el valor de 0.8 aproximadamente y, finalmente, decae hasta llegar a DMF pura.
3. El V_2^0 de Bu_4NBr y Pe_4NBr modifica su valor en 11.7 y $4.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, según se mida en agua o en DMF pura, que son valores muy inferiores a los primeros. Sin embargo, presentan un mínimo y un máximo. Este comportamiento ya había sido

observado para el Bu_4NBr en $\text{DMF} + \text{H}_2\text{O}$ ^{23, 24} y $\text{DMSO} + \text{H}_2\text{O}$ ²⁵. El mínimo está presente para el Bu_4NBr a una $x_{\text{DMF}} \approx 0.1$, y a $x_{\text{DMF}} \approx 0.04$ para el Pe_4NBr . Los máximos en torno a fracciones molares de 0.4 y 0.5 respectivamente. La diferencia entre el valor máximo y mínimo del V_2^0 de 8 y 11 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ para cada sal, que en el caso del Pe_4NBr es superior a la diferencia existente entre los valores que corresponden a las sustancias puras.

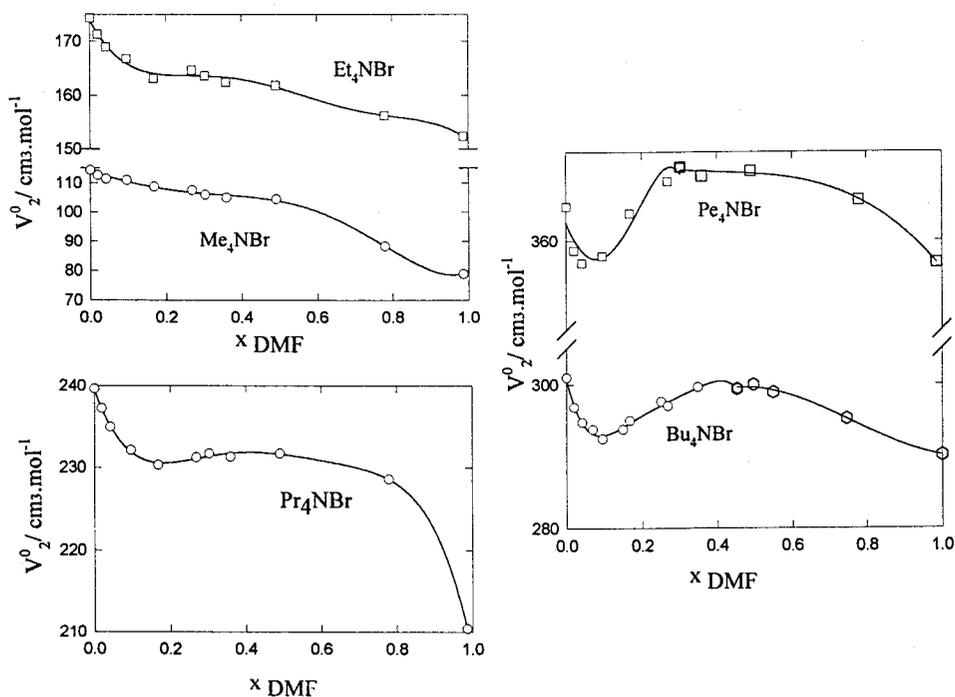


Figura 6. Variación de los V_2^0 (R_4NBr) frente a x_{DMF} en mezclas $\text{DMF} + \text{H}_2\text{O}$.

El comportamiento de las sales de bromuro de tetraalquilamonio en estas mezclas es análogo al que tienen en mezclas $\text{DMSO} + \text{H}_2\text{O}$ como cabría esperar para dos codisolventes parecidos.

La variación del V_2^0 no se puede achacarse exclusivamente al ión Br^- , ya que el valor que tiene en el agua es $31.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, mientras que en DMF pura le corresponde $22.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, lo que implicaría la existencia de interacciones entre los cationes de tetraalquilamonio y la DMF.

Capítulo I

Tabla 1. Volúmenes molares parciales a dilución infinita, V_2^0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), de haluros alcalinos en mezclas x DMF + $(1-x)$ H_2O a 25 °C

x DMF	LiCl	NaCl	KCl	NaBr	KBr	KI
0.0	16.9 ^a	16.6 ^a	26.9 ^a	23.5 ^a	33.7 ^a	45.6 ^a
0.0196	17.4(0.4)	15.6(0.3)	27.9(0.3)	24.3(0.1)	34.9(0.7)	45.1(0.7)
0.0417	16.6(0.4)	17.4(0.3)	26.6(0.1)	23.8(0.3)	33.2(0.3)	46.4(0.3)
0.0955	16.9(0.4)	16.7(0.3)	27.3(0.1)	24.2(0.3)	33.8(0.3)	47.2(0.2)
0.1678	14.9(0.4)	16.9(0.9)	28.1(0.3)	24.6(0.5)	34.7(0.2)	48.1(0.8)
0.2699	13.2(0.3)	16.9(0.5)	27.0(0.4)	23.1(0.7)	34.5(0.6)	47.5(1.0)
0.4965	8.6(0.3)	14.5(0.4)	23.2(0.4)	21.5(0.5)	31.3(0.4)	44.1(1.0)
0.6598	5.4(0.5)			17.0(0.4)		
0.6705		11.3(1.0)	21.0(0.9)		27.2(1.0)	41.7(1.1)
0.8299	1.7(0.5)			14.0(1.0)	25.2(1.2)	35.0(0.9)
1.0	-4.4 ^b	5.9 ^b	13.0 ^b	6.6 ^b	14.1 ^b	30.5 ^b

^a ref. 1; ^b ref. 32.

Volúmenes molares parciales a dilución infinita, V_2^0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), de Ph_4PCl y NaPh_4Cl en mezclas x DMF + $(1-x)$ H_2O a 25 °C

x_{DMF}	Ph_4PCl	NaPh_4B
0.0	310 ^a	276.4 ^a
0.0196	310.1(0.7)	274.5(0.4)
0.0417	309.5(0.8)	278.5(0.6)
0.0955	307.3(0.2)	288.9(0.5)
0.1241	306.9(0.5)	
0.1678	305.9(0.4)	296.9(0.3)
0.2227	307.9(0.4)	
0.2699	307.7(0.8)	299.4(0.3)
0.3003	306.2(0.3)	
0.3415	304.0(1.0)	297.9(1.0)
0.4232	302.1(0.6)	295.6(0.4)
0.4965	301.2(0.2)	294.6(0.6)
0.6705	297.3(1.1)	288.3(0.3)
0.8299	292.6(0.8)	282.9(1.0)
1.0	282.6(1.0)	278.0(0.5); 280 ^b

^a ref. 33; ^b ref. 34.

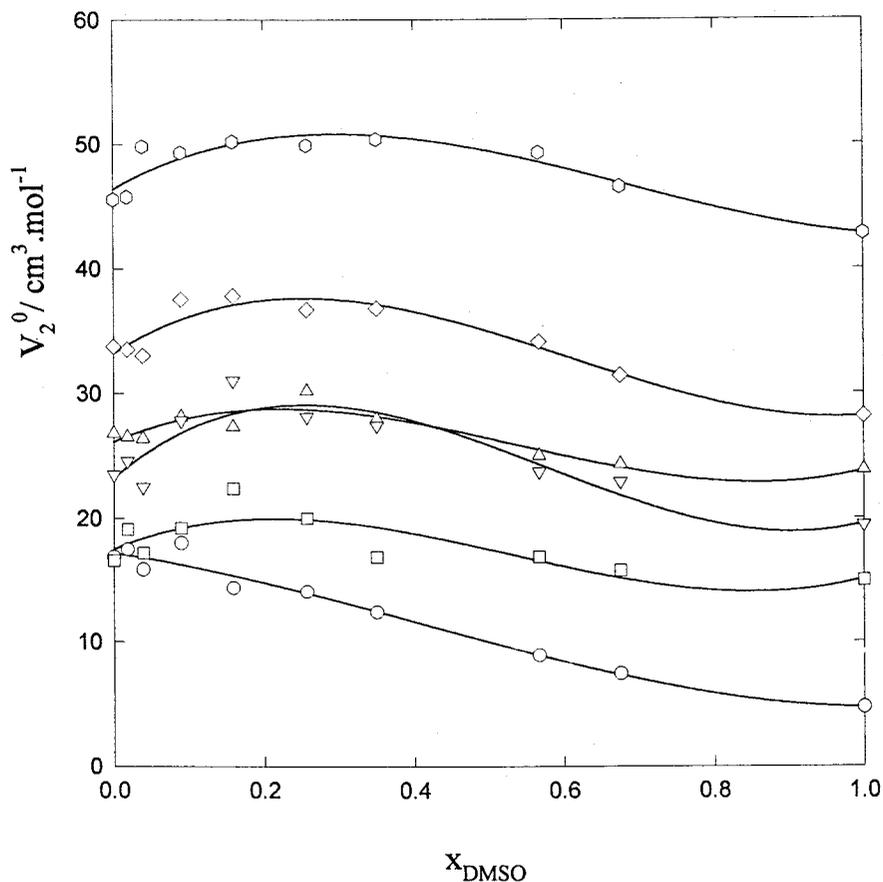
Tabla 2. Volúmenes molares parciales a dilución infinita, V_2^0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), de bromuros de tetraalquilamonio en mezclas x DMF + $(1-x)$ H_2O a 25°C

x DMF	Me_4NBr	Et_4NBr	Pr_4NBr	Bu_4NBr	Pe_4NBr
0.0	114.2 ^a	174.3 ^a	239.6 ^a	301.0 ^a	363.9 ^a
0.0196	112.5(0.2)	171.3(0.3)	237.2(0.4)	296.8(0.3)	358.9(0.1)
0.0282				296.6 ^b	
0.0417	111.3(0.3)	168.9(0.3)	234.9(0.2)	294.7(0.3)	357.5(0.3)
0.0580	111 ^c	186 ^c		291 ^c	
0.0700				293.7 ^b	
0.0955	110.9(0.3)	166.7(0.2)	232.1(0.4)	292.4(0.4)	358.3(0.6)
0.1411	113 ^c	170 ^c	291 ^c		
0.1500				293.7 ^b	
0.1678	108.7(0.1)	163.1(0.4)	230.3(0.6)	297.0(0.3)	366.7(0.5)
0.2503				297.6 ^b	
0.2681	107.5(0.8)	164.6(0.2)	231.2(0.6)	297.0(0.3)	366.7(0.5)
0.2699	121 ^c	171 ^c			
0.3028	105.9(0.7)	163.6(0.7)	231.7(0.8)	303 ^c	368.3(0.3)
0.3482				299.6 ^b	
0.3594	105.0(0.7)	162.4(0.5)	231.3(0.2)		367.3(0.4)
0.4529				299.4 ^b	
0.4903	104.4(0.4)	161.8(0.6)	231.7(0.3)		367.9(0.8)
0.4964	108 ^c	166 ^c		300 ^c	
0.4996				299.2 ^b	
0.5491				298.9 ^b	
0.7462				295.2 ^b	
0.7793	88.3	156.3(0.4)	228.6(0.5)		364.6(0.4)
0.9858	78.9	152.4(0.9)	210.4(1.0)		357.5(0.8)
1.0		148.4 ^d	220.9 ^d	290.4 ^b	359.6 ^d
				289.3 ^d	

^a ref. 1; ^b ref. 23; ^c ref. 35; ^d ref. 32.

5.2 Mezclas DMSO + H₂O.

En la tabla 3 se recogen los volúmenes molares parciales a dilución infinita de los electrolitos: LiCl, NaCl, KCl, NaBr, KBr, KI, Ph₄AsCl, NaBPh₄ y en la tabla 4 los de Me₄NBr, Et₄NBr, Pr₄NBr, Bu₄NBr y Pe₄NBr, en mezclas DMSO + H₂O. Los valores van acompañados en cada caso del error estimado, que es inferior a 1.5 cm³.mol⁻¹.



○ LiCl □ NaCl △ KCl ▽ NaBr ◇ KBr ○ KI

Figura 7. Representación de los V_2^0 de haluros alcalinos frente a la x_{DMSO} .

La figura 7 muestra la variación de los V_2^0 con la fracción molar de DMSO para los haluros alcalinos. Todos ellos, con excepción del KI, muestran un máximo en torno a una x_{DMSO} de 0.2, que viene a coincidir con el valor mínimo que alcanza el ϕ_v del DMSO en agua, cuestión que parece bastante lógica, puesto que a un máximo empaquetamiento del disolvente, le debe corresponder un aumento de volumen cuando se introducen iones.

El comportamiento de los electrolitos va siendo más similar a medida que aumenta el volumen iónico, de tal forma que mientras en los cloruros y en el bromuro

de sodio el máximo está bien determinado, en el cloruro y bromuro de potasio no lo está.

En la región rica en agua el V_2^0 crece con el aumento de DMSO, a excepción del LiCl, con valores mayores que los correspondientes a las mezclas de agua y DMF para las mismas composiciones, aunque la tendencia sea idéntica. Petrella et al.²⁶ sugieren que se produce una interacción preferencial entre los cationes alcalinos y el agua. Estudios de la variación de la entropía de transferencia²⁷ señalan que la co-esfera de los haluros está más ordenada en las mezclas DMSO + H₂O que en agua pura. No obstante, un modelo alternativo consiste en considerar al disolvente cada vez más estructurado, dejando menos huecos para instalarse los iones, con lo que el V_2^0 debe crecer hasta alcanzar un máximo, que coincidirá con el valor mínimo de ϕ_v para el DMSO y será el punto de máximo empaquetamiento.

A partir de la región intermedia en DMSO, los valores de V_2^0 van decreciendo de una manera lenta, de tal modo que, a excepción del LiCl cuya diferencia entre el valor en el agua y el de DMSO puro es de $12.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, la correspondiente para el resto de sales no supera los $6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Esto parece indicar que no hay un contraste tan acusado entre la región rica en agua y la del codisolvente, como en el caso de la DMF. Además, hay una continuidad en el comportamiento del V_2^0 de los electrolitos por encima de una $x_{\text{DMSO}} > 0.30$, como se observa en el estudio de $\Delta_1 V_2^0$ en esta región para estos electrolitos²⁸, de tal manera que el decrecimiento es constante.

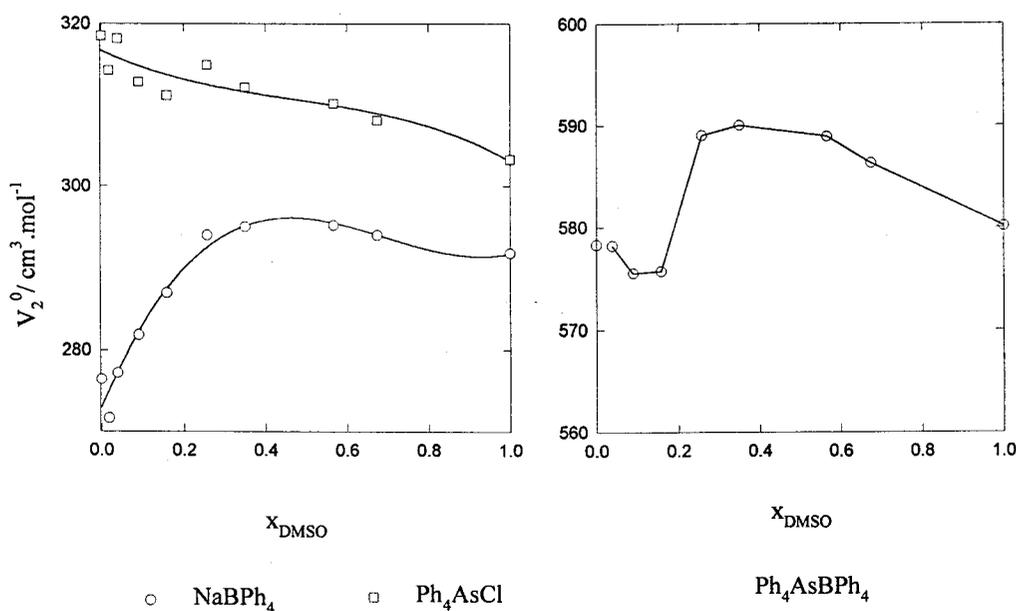


Figura 8. Variación del V_2^0 (NaBPh₄) y del V_2^0 (Ph₄AsCl) frente a x_{DMSO} .

Figura 9. Variación del V_2^0 (Ph₄AsBPh₄) frente a x_{DMSO} .

En la figura 8 (parte izquierda), se representa el V_2^0 para el NaBPh₄ y el Ph₄AsCl frente a la fracción molar de DMSO. Se observa que el V_2^0 (Ph₄AsCl) decrece con el

aumento de DMSO, mientras que para el $V_2^0(\text{NaBPh}_4)$ va aumentando hasta una $x_{\text{DMSO}} \approx 0.3$ y luego decrece ligeramente en la región rica en DMSO.

La figura 9 corresponde a la representación del volumen del $\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4$ frente a la x_{DMSO} . Para fracciones molares menores de 0.2 el valor del V_2^0 decrece ligeramente como es de esperar, debido a la contracción del disolvente. Por encima de ese valor se alcanza un máximo para un valor aproximado de 0.4, lo que parece confirmar la idea de interacciones hidrofóbicas de estos iones con el DMSO.

Se ha determinado el volumen de transferencia para el $\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4$ de la forma:

$$\Delta_t V_2^0(\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4) = \Delta_t V_2^0(\text{AsPh}_4\text{Cl}) + \Delta_t V_2^0(\text{NaBPh}_4) - \Delta_t V_2^0(\text{NaCl})$$

siendo los valores obtenidos:

x_{DMSO}	0.0184	0.0391	0.0899	0.1587	0.2570	0.3948	0.5665	0.6748	1.0
$\Delta_t V_2^0$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	-6.5	-0.1	-2.8	-2.6	10.7	12.0	10.6	8.0	1.8

El error cometido en cada medida es menor de $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y teniendo en cuenta que el error de una suma viene dado por la expresión: $\Delta V = (\sum (\Delta V_i)^2)^{1/2}$, el error máximo para $\Delta_t V_2^0(\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4)$ sería menor de $3.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, lo que indica que los valores obtenidos no son debidos a errores experimentales.

En la tabla anterior se observa que el valor inicial es anormalmente alto. En el resto de mezclas se pone de manifiesto que por encima de $x_{\text{DMSO}} = 0.2570$ y hasta $x_{\text{DMSO}} = 0.6748$ hay una modificación del volumen que se desconoce si es asumida por igual por los dos iones o no. Parece que estas diferencias de $\Delta_t V_2^0$ no deben proceder de efectos originados en la electrorestricción de los iones con el agua o con las mezclas $\text{DMSO} + \text{H}_2\text{O}$, debido al débil campo eléctrico de aquellos. Más bien, el progresivo reemplazamiento de las moléculas de agua por otras de DMSO conduciría a interacciones hidrofóbicas entre los iones y el DMSO²⁹. Por tanto, si dividimos el volumen molar iónico en: intrínseco, electrorestricivo y estructural, sería este último el responsable de su modificación³⁰.

Los V_2^0 de los bromuros de tetraalquilamonio (metilo, etilo, propilo, butilo y pentilo) también fueron determinados y están recogidos en la tabla 4. En la figura 10 y 11 se representan sus V_2^0 a excepción del Pr_4NBr , por no considerarlo imprescindible para la comprensión de sus tendencias.

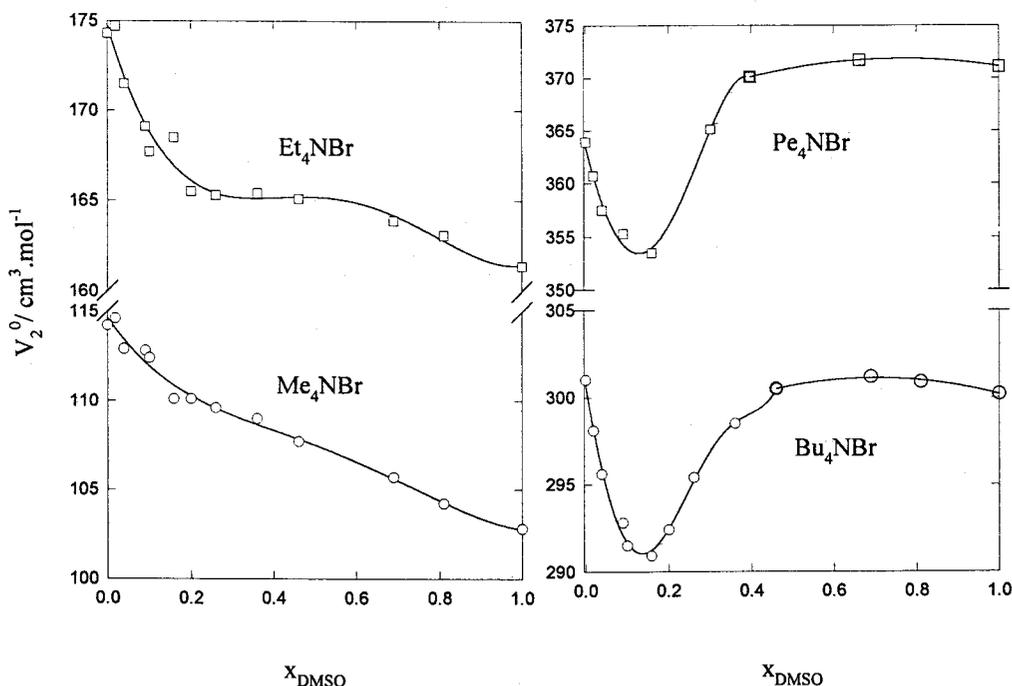


Figura 10. Variación de los V_2^0 (R_4NBr) frente a la fracción molar de DMSO.

La conducta de estos electrolitos en las mezclas DMSO + H₂O pone de manifiesto lo siguiente:

1. Los valores de V_2^0 tienen tendencias muy similares a las correspondientes a las mezclas DMF + H₂O.
2. El $\Delta_1 V_2^0$ (agua \rightarrow DMSO) para los diferentes electrolitos es menor que en el caso de la DMF. El valor para el Bu₄NBr es prácticamente cero y el correspondiente al Pe₄NBr es del orden de + 9 cm³ . mol⁻¹.
3. Se mantiene la misma diferencia entre el valor de V_2^0 máximo y mínimo en los electrolitos Bu₄NBr y Pe₄NBr, pero el mínimo se genera a fracciones molares de codisolvente más altas, así mientras que mezclas DMF + H₂O para el primer electrolito aparece a una $x_{DMF} \approx 0.0955$ y para el segundo a una $x_{DMF} \approx 0.0417$; en las mezclas DMSO + H₂O los dos lo tienen a $x_{DMSO} \approx 0.1587$.
4. Los valores de V_2^0 para Bu₄NBr y Pe₄NBr presentan mínimos a una fracción molar que en el caso de los haluros alcalinos mostraban máximos.

Esto nos lleva a concluir que las diferencias observadas en las figuras 10 y 11 están fundamentalmente conectadas con las características de cada ión R_4N^+ , puesto que estos electrolitos poseen un ión común³¹. También se confirma que en la regiones intermedia y rica en DMSO, el comportamiento de los electrolitos no se aparta tanto del agua como la DMF.

Capítulo I

En definitiva, parece que en la región rica en agua apenas hay interacciones entre los iones y el disolvente, de manera que la disminución del volumen puede ser atribuida a modificaciones en las interacción disolvente-disolvente, que alcanza su máximo empaquetamiento a una $x_{\text{DMSO}} \approx 0.2$. En regiones con mayor porcentaje de DMSO, sí hay interacciones hidrofóbicas entre los cationes de tetraalquilamonio y el DMSO, que aumentarán cuanto mayor sea el catión.

Tabla 3. Volúmenes molares parciales a dilución infinita, V_2^0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), en mezclas x DMSO + (1-x) H_2O a 25 °C.

x_{DMSO}	LiCl	NaCl	KCl	NaBr	KBr	KI	NaPh ₄ B	Ph ₄ AsCl
0.0	16.9 ^a	16.6 ^a	26.9 ^a	23.5 ^a	33.7 ^a	45.6 ^a	276.4 ^b	318.5 ^b
0.0184	17.5 (0.6)	19.1 (0.7)	26.5 (0.8)	24.6 (0.6)	33.5 (0.7)	45.8 (0.7)	271.6 (0.5)	314.3 (0.5)
0.0391	15.9 (0.5)	17.2 (0.1)	26.7 (0.8)	22.5 (1.0)	33.0 (0.3)	49.8 (1.2)	277.2 (0.7)	318.2 (1.4)
0.0899	18.0 (0.5)	19.2 (0.4)	28.1 (0.2)	27.8 (0.5)	37.5 (1.0)	49.3 (0.6)	281.8 (0.5)	312.9 (0.6)
0.1587	14.4 (0.3)	22.4 (0.9)	27.3 (0.4)	31.0 (0.5)	37.8 (0.7)	50.2 (0.9)	286.9 (0.7)	311.2 (1.0)
0.2570	14.1 0.4)	20.0 (0.3)	30.2 (0.2)	28.1 (0.3)	36.7 (0.6)	49.9 (0.3)	294.0 (0.5)	315.0 (1.0)
0.3498	12.4 (0.3)	16.9 (0.6)	27.9 (0.5)	27.4 (0.8)	36.8 (0.2)	50.4 (0.8)	295.0 (0.7)	312.2 (0.7)
0.5665	8.9 (1.0)	16.5 (0.6)	25.0 (1.3)	23.7 (0.8)	34.1 (1.0)	49.3 (1.0)	295.2 (0.8)	310.2 (0.4)
0.6748	7.4 (0.4)	15.8 (0.6)	24.3 ^d (1.7)	22.9 (0.8)	31.4 (0.3)	46.6 (0.8)	294.0 (0.9)	308.1 (0.5)
1.0	4.7 ^c 10.4 ^e	15.0 ^c 12.3 ^e	23.8 ^c 20.0 ^e	19.4 ^c 19.9 ^e	28.1 ^c 27.7 ^e	42.8 ^c 41.9 ^e	291.8 ^d (0.2) 290.0 ^e	303.3 ^d (1.0) 304.0 ^e

^a Ref. 1; ^b Ref. 33; ^c Ref. 38; d. Utilizando la ley de aditividad; ^e Ref. 39

Tabla 4. Volúmenes molares parciales límites, V_2^0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), de bromuros de tetra-n-alquilamonio en mezclas x DMSO + (1-x) H_2O .

x_{DMSO}	Me_4NBr	Et_4NBr	Pr_4NBr	Bu_4NBr	Pe_4NBr
0.0	114.2 ^a	174.3 ^a	239.6 ^a	301.0 ^a	363.9 ^a
0.0184	114.6(0.3)	174.7(0.9)	237.7(0.2)	298.1(0.2)	360.7(0.9)
0.0391	112.9(0.4)	171.5(0.7)	235.4(0.7)	295.6(0.5)	357.5(0.8)
0.0899	112.8(0.3)	169.1(0.8)	231.2(0.5)	292.8(0.7)	355.3(0.9)
0.1000	112.4 ^b	167.6 ^b	230.3 ^b	291.5 ^b	
0.1587	110.1(0.4)	168.5(0.5)	231.2(0.5)	230.9(0.9)	253.5(0.6)
0.2000	110.1 ^b	165.5 ^b	229.5 ^b	292.4 ^b	
0.2600	109.6 ^b	165.3 ^b	230.5 ^b	295.4 ^b	
0.3008					365.1(0.3)
0.3600	109.0 ^b	164.5 ^b	231.9 ^b	298.5 ^b	
0.3970					370.1(0.4)
0.4600	107.7 ^b	165.1 ^b	233.5 ^b	300.5 ^b	
0.6625					371.7(0.3)
0.6900	105.7 ^b	163.9 ^b	233.7 ^b	301.2 ^b	
0.8100	104.2 ^b	163.1 ^b	233.3 ^b	300.9 ^b	
1.0	102.8 ^b	161.4 ^b	232.2 ^b	300.2 ^b	371.1(0.3)

^a ref. 1; ^b ref. 36

5.3 TPA + H₂O.

Se han medido los volúmenes molares parciales a dilución infinita de una serie de haluros alcalinos en mezclas TPA + H₂O. Los electrolitos estudiados son: LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, NaBr, KBr y KI. Debido a la insolubilidad de este alcohol en agua en un intervalo de 10 a 80 % en masa, únicamente se han estudiado la región rica en agua.

En la tabla 5 se recogen los valores obtenidos para el V_2^0 que se representan en la figura 11. Se aprecia que en ninguna de las sales hay una variación significativa, como era de esperar una vez conocido el comportamiento del disolvente.

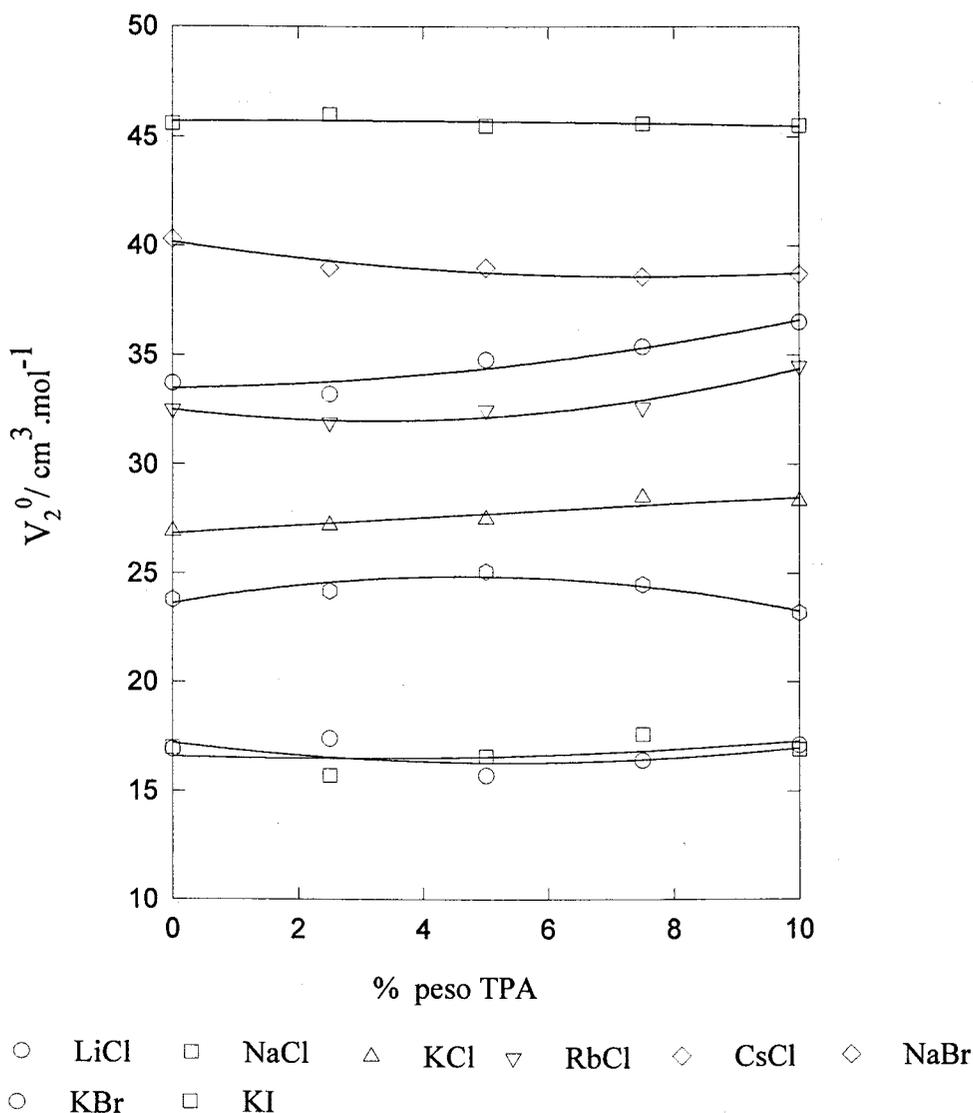


Figura 11. Variación de los V_2^0 de los haluros alcalinos en mezclas TPA + H₂O.

La conclusión es que la conducta de los haluros alcalinos en estas mezclas es equivalente a la que tienen en agua, de tal manera que para un mismo anión, el V_2^0 crece con la masa atómica del catión.

En la figura 12, se han representado los valores del V_2^0 correspondientes al NaBPh_4 y al Ph_4PCl . El segundo, al igual que con los haluros alcalinos, no presenta variaciones significativas con el aumento de codisolvente, si exceptuamos el valor correspondiente al 10 %. Es soluble más allá de un 80% de TPA y su V_2^0 decrece drásticamente.

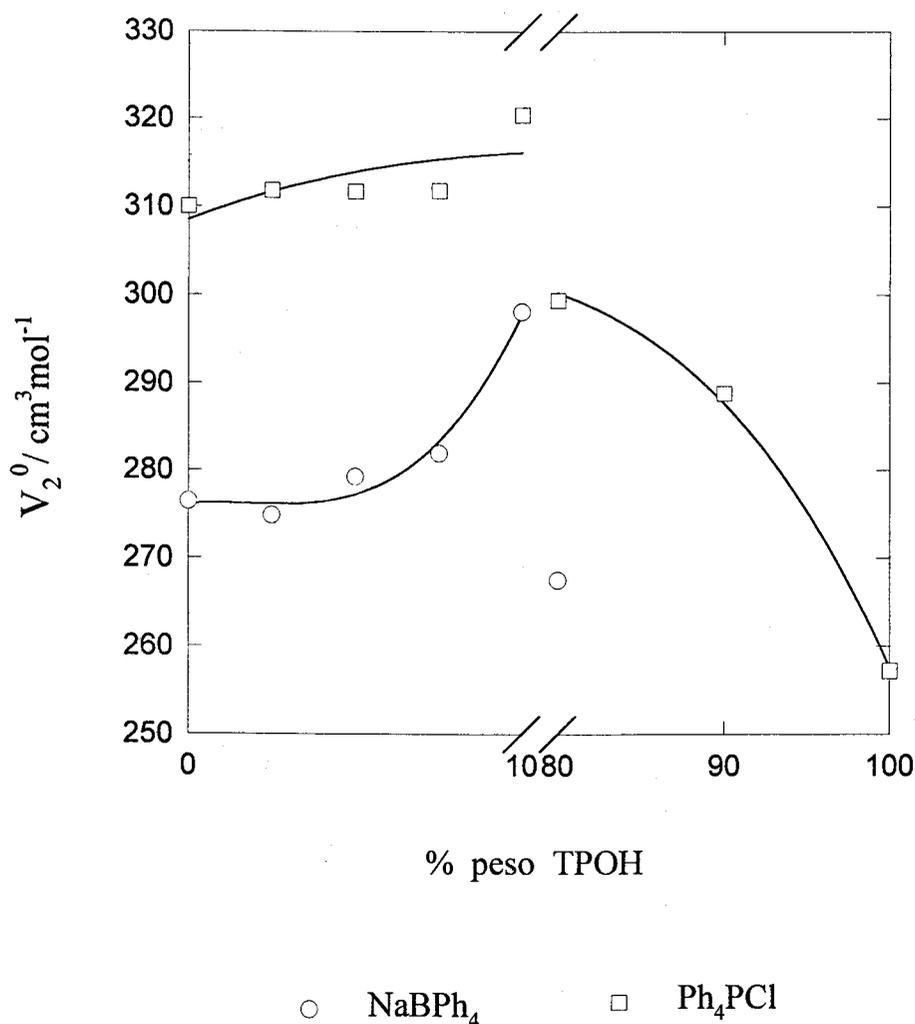


Figura 12. Variación de los V_2^0 (NaBPh_4) y V_2^0 (Ph_4PCl) frente al % en peso de TPA.

El NaBPh_4 tiene una conducta muy diferente. Posee un mínimo en torno al 5 % de TPA y luego crece. En la región rica en alcohol solo se pudo determinar V_2^0 a un 80 % por ser insoluble a composiciones superiores de TPA. Este mismo comportamiento es observado en mezclas TBA + H_2O ³⁷, donde se encuentra que $\Delta V_2^0 = -2.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ a

un 5 % de alcohol y $23.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ a un 25 %. Esto indica que el aumento del V_2^0 también es observado en disolventes similares y podría atribuirse al fuerte carácter hidrofóbico del TPA.

Se han calculado los $\Delta_t V_2^0$ del $\text{Ph}_4\text{PBPPh}_4$ que se exponen a continuación:

% TPA	2.5	5.0	7.5	10.0
$\Delta_t V_2^0$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	1.1	-11.4	6.3	31.8

lo que confirma lo señalado en párrafos anteriores en lo referente a la existencia de mínimos y máximos para el NaBPh_4 .

Finalmente, se han determinado los V_2^0 de los R_4NBr en la región rica en agua y en la región rica en TPA, a excepción del Me_4NBr y Et_4NBr que no son solubles en esta última. Los resultados están recogidos en la tabla 6 y representados en la figura 13.

El Me_4NBr y el Et_4NBr no presentan ninguna característica significativa y los valores de V_2^0 son similares para cada sal en cada una de las mezclas. El Pr_4NBr se disuelve en las dos regiones y su V_2^0 decrece con el incremento de TPA en las dos, siendo su valor mínimo en TPA puro. Igual conducta muestra el Bu_4NBr , mientras que en el caso del Pe_4NBr , éste presenta un mínimo en la región rica en agua, similar al que correspondía al NaBPh_4 en esa región. En la región rica en TPA su comportamiento es análogo al de los otros bromuros.

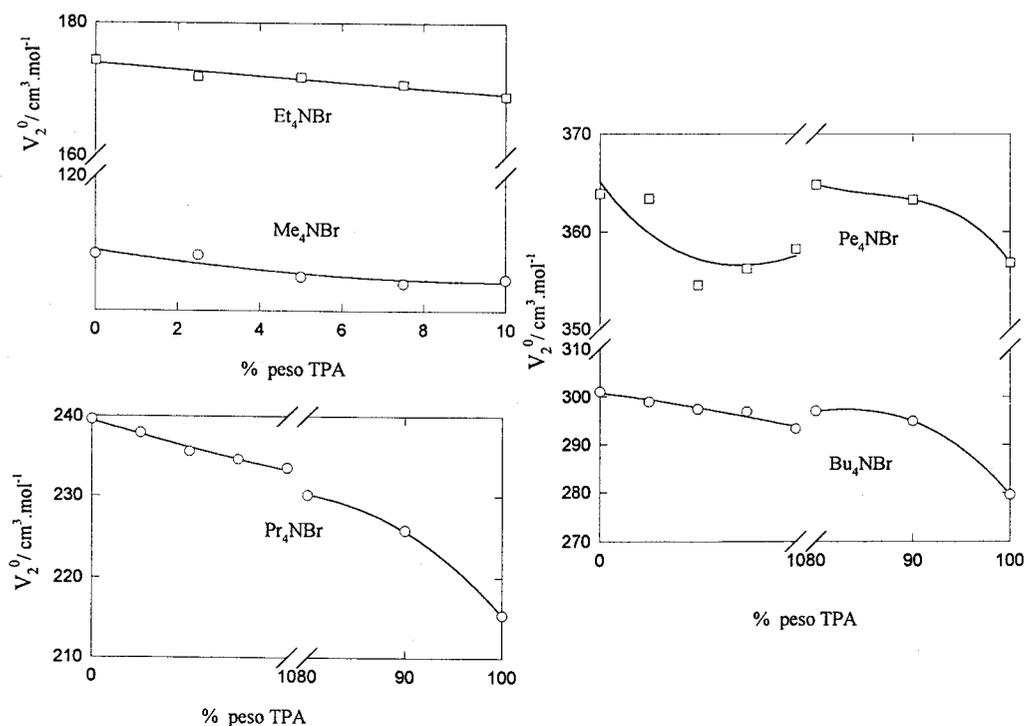


Figura 13. Variación de los V_2^0 (R_4NBr) frente al % en peso de TPA.

Tabla 5. Volúmenes molares parciales a dilución infinita, V_2^0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), de haluros alcalinos en mezclas de w TPA + $(100 - w)$ H_2O .

Electrolito	2.5	5	7.5	10
LiCl	17.4 (0.2)	15.7 (0.6)	16.4 (0.3)	18.1 (0.3)
NaCl	15.7 (0.5)	16.6 (0.5)	17.6 (0.2)	16.9 (0.7)
KCl	27.2 (0.3)	27.5 (0.4)	28.5 (0.3)	28.3 (0.5)
RbCl	31.9 (0.3)	32.5 (0.7)	32.6 (0.8)	34.5 (0.9)
CsCl	39.0 (0.3)	39.0 (0.2)	38.6 (0.5)	38.7 (0.5)
NaBr	24.3 (0.3)	25.1 (0.4)	24.6 (0.5)	23.2 (0.5)
KBr	33.2 (0.3)	34.8 (0.3)	35.4 (0.8)	36.5 (0.6)
KI	46.0 (0.6)	45.5 (0.4)	45.6 (0.5)	45.5 (0.9)

w representa el % de TPA en la mezcla

Tabla 6. Volúmenes molares parciales a dilución infinita, V_2^0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), de bromuros de tetraalquilamonio, NaBPh_4 y Ph_4PCl en mezclas de w TPA + $(100 - w)$ H_2O .

Electrolito	2.5	5	7.5	10	80	90	100
Me_4NBr	114.1 (0.4)	112.5 (0.4)	111.9 (0.4)	112.3 (0.5)			
Et_4NBr	171.9 (0.1)	171.8 (0.7)	170.7 (0.6)	168.9 (1.0)			
Pr_4NBr	237.9 (0.6)	235.6 (0.4)	234.6 (0.6)	233..5 (0.8)	230.1 (0.6)	225.8 (0.9)	215.3 (0.9)
Bu_4NBr	298.9 (0.4)	297.4 (0.7)	296.9 (0.4)	293.3 (0.8)	297.1 (0.5)	294.9 (0.6)	279.5 (0.8)
Pe_4NBr	363.4 (0.6)	354.5 (0.8)	356.2 (0.9)	358.2 (0.6)	364.8 (0.8)	363.3 (0.7)	356.8 (0.9)
NaBPh_4	274.8 (0.8)	279.2 (1.0)	281.9 (0.9)	298.1 (0.9)	267.5 (1.0)		
Ph_4PCl	311.8 (0.7)	311.7 (0.7)	311.8 (0.8)	320.4 (0.3)	299.4 (0.6)	288.8 (0.8)	257.2 (0.9)

w representa el % de TPA en la mezcla

Referencias.

- ¹ J.E. Desnoyers y G. Perron, *J. Solution Chem.*, **26**, 749 (1997).
- ² C. Visser, G. Perron, J.E. Desnoyers, W. Heuvelsland y G. Somsen, *J. Chem. Eng. Data*, **22**, 74 (1977).
- ³ C. Visser, W. Heuvelsland, L. Dunn y G. Somsen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **74**, 1159 (1977).
- ⁴ W. Lai, W. Lau, D. Robb, P. West, G. Nielsen, Ch. Trandum, A. Hvidt y Y. Koga, *J. Solution Chem.*, **24**, 89 (1995).
- ⁵ U. Kaatze, R. Pottel y M. Schafer, *J. Phys. Chem.*, **93**, 5623 (1989).
- ⁶ L. Werblan y J. Lesinski, *Polish J. Chem.*, **52**, 1211 (1978).
- ⁷ G. Roux, D. Roberts, G. Perron y J.E. Desnoyers, *J. Solution Chem.*, **9**, 629 (1980).
- ⁸ M. Sakurai, *J. Solution Chem.*, **18**, 37 (1989).
- ⁹ L.G. Hepler, *Can. J. Chem.*, **47**, 4613 (1969).
- ¹⁰ F. J. Millero, *Water and Aqueous Solutions. Structure. Thermodynamics and Transport Processes*, E.A.Horne. Wiley. New York, 1972, cap. 13.
- ¹¹ O. Redlich, *J. Phys. Chem.*, **67**, 496 (1963).
- ¹² G. Hefter y Y. Marcus, *J. Solution Chem.*, **26**, 249 (1997).
- ¹³ F.J. Millero, *J. Phys. Chem.*, **75**, 280 (1971).
- ¹⁴ B. Conway, R. Verrall y J. Desnoyers, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 2738 (1966).
- ¹⁵ S.J. Ashcroft, D. R. Booker y J.C.R. Turner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 145 (1990).
- ¹⁶ G.S. Kell, *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 91 (1975).
- ¹⁷ J. Ortega y M.I. Paz-Andrade, *J. Chem. Eng. Data*, **31**, 231 (1986).
- ¹⁸ Ref. 10, apéndice del capítulo 13.
- ¹⁹ M. Woldan, *Z. Phys. Chem. N.F.*, **150**, 201 (1986).
- ²⁰ M.A. Gallardo-Jiménez y T.H. Lilley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, **85**, 2909 (1989).
- ²¹ R. Zana y E. Yeager, *Modern Aspects of Electrochemistry*, editado por J.O'M. Bockris, B.E. Conway y R. E. White, Plenum Press, N. York, 1982, vol. 14, cap. 1.
- ²² E. García-Pañeda, C. Yanes, J. Calvente y A. Maestre, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**, 575 (1994).
- ²³ W. J. M. Heuvelsland y G. Somsen, *J. Chem. Thermodynamics*, **9**, 231 (1977).

- ²⁴ E. García-Pañeda, E. M. De Miguel, C. Yanes y A. Maestre, *J. Chem. Eng. Data*, **42**, 441 (1997).
- ²⁵ O. Kiyohara, G. Perron y J. Desnoyers, *Can. J. Chem.*, **53**, 3263 (1975).
- ²⁶ G. Petrella, M. Petrella, M. Castagnolo, A. Dell'Atti y A. De Giglio, *J. Solution Chem.*, **10**, 129 (1981).
- ²⁷ R. Fuchs y C.P. Hagan, *J. Phys. Chem.*, **77**, 1707 (1973).
- ²⁸ E. García-Pañeda, P. Perez-Tejada, C. Yanes y A. Maestre, *J. Chem. Eng. Data*, **137**, 333 (1992).
- ²⁹ S.P. Rudra, B. P. Chakravarty, K. Kundu y I.N. Basumallick, *Z. Phys. Chem. N.F.*, **150**, 211 (1986).
- ³⁰ C. Yanes, P. Perez-Tejada, E. García-Pañeda y A. Maestre, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 223 (1992).
- ³¹ E. García-Pañeda, C. Yanes, E. Muñoz y A. Maestre, *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 149 (1996).
- ³² F. Kawaizumi y R. Zana, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1099 (1974).
- ³³ C. Jolicoeur, P.R. Philip, G. Perron, P.A. Leduc y J.E. Desnoyers, *Can. J. Chem.*, **50**, 3167 (1972).
- ³⁴ M.R.J. Dack, K.J. Bird y A.J. Parker, *Aust. J. Chem.*, **28**, 955 (1975).
- ³⁵ N. Dey, G. Kumar, Saikia y Haque, *J. Solution Chem.*, **14**, 49 (1985).
- ³⁶ P. Letellier, R. Gaboriaud y R. Schaal, *J. Chim. Phys.*, **77**, 1052 (1980).
- ³⁷ G. Hefter, J. Grolier y A. Roux, *J. Solution Chem.*, **18**, 3 (1989).
- ³⁸ K.M. Kale y R. Zana, *J. Solution Chem.*, **6**, 1887 (1977).
- ³⁹ J. Lankford y C. Criss, *J. Solution Chem.*, **16**, 753 (1987).

CAPÍTULO II

CAPITULO II

Conductividades

Introducción.

1. Experimental.

1.1. Reactivos.

1.2. Aparatos.

1.3. Técnicas operatorias.

1.3.1. Platinado.

1.3.2. Determinación de las constantes de las células.

1.3.3. Procedimiento.

2. Ecuaciones.

3. Resultados.

3.1. Comprobación del método.

3.2. Medidas de las conductividades molares a dilución infinita en mezclas DMF-H₂O.

3.3. Parámetros de máxima aproximación.

Introducción.

Se han determinado las conductividades molares a dilución infinita, y a 25 °C, de un conjunto de electrolitos: LiCl, NaCl, KCl, NaBr, KBr, KI, NaBPh₄, Ph₄PCl, Me₄NBr y Bu₄NBr, en mezclas DMF + H₂O, utilizando la ecuación de Fuoss-Onsager. Previamente se comprobó el método calculando el Λ^0 del KCl en agua.

1. Experimental.

1.1 Reactivos.

Los electrolitos anteriores son de las mismas características que los utilizados en el capítulo I y sometidos a idéntico tratamiento.

El disolvente estaba constituido por mezclas de agua y N,N-dimetilformamida (DMF). El agua se tomaba de un sistema de purificación (Millipore) que garantiza una conductividad comprendida en el intervalo de 0.1 a 0.05 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 25 °C. La DMF (Carlo Erba, 99.8%, H₂O < 0.05%) se mantuvo sobre tamiz molecular (4A). En estas condiciones, la conductividad específica de la DMF oscilaba en el intervalo de 0.1- 0.3 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

1.2. Aparatos

Se han utilizado dos tipos de células. La primera era una célula tipo Jones (Beckman modelo 6J05), de una capacidad de 60 ml y la otra era una célula de valoración (Metrohm, modelo 60902080), de unos 50 ml de capacidad. Ambas se introdujeron en un baño de aceite de transformador (proporcionado por a Sevillana de Electricidad) cuya temperatura fue regulada con el mismo dispositivo que el empleado en el caso de los volúmenes (capítulo I).

Las células se conectaban mediante cables apantallados a un puente de conductividades de corriente alterna (Beckman, modelo RC-18), que fue utilizado a una frecuencia de trabajo de 1 kHz y conectado a tierra.

1.3 Técnicas operatorias.

1.3.1 Platinado.

El platinado de los electrodos se realizó con una disolución de HCl que contenía un 0.3 % de $H_2(PtCl_6) \cdot 6H_2O$ (Merck-Schuchardt) y 0.025 % de acetato de plomo, que mejora la adherencia del depósito de platino ¹. La corriente de platinización no superó 10 mA/cm², a fin de que la deposición sea homogénea ², con una tensión de 6 voltios en corriente continua. Cada 15 o 20 segundos se invertía la polaridad, y se dio por finalizado el proceso, cuando una capa lisa y negra cubría totalmente el electrodo. En nuestro caso la duración fue de unos cinco minutos. Posteriormente se lavó varias veces la célula con agua desionizada y se dejó llena con agua de conductividad hasta su posterior uso.

Si por alguna razón se deterioraban los electrodos, se trataban con ácido nítrico durante cinco minutos y después en una disolución de ácido clorhídrico se les pasaba una corriente eléctrica que disolvía el platino depositado, se limpiaba la célula con agua corriente y, después, con agua de conductividad repetidas veces. A continuación se iniciaba el proceso anterior.

1.3.2 Cálculo de la constante de las células.

Inicialmente se midió la constante de la célula Jones. A este fin, se preparó una disolución acuosa 0.01 m de KCl, a la que se le midió su resistencia y la conductividad del agua. La disolución se preparó disolviendo 0.74551 g de KCl (Merck, suprapuro) en 1 kg de agua, siendo su conductividad $1.407 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ³. Otros autores dan la masa de sal por kg de disolución ⁴ y la conductividad de $1.4083 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Utilizando la expresión:

$$K_{KCl} = K_D - K_w = cte. \left(\frac{1}{R_D} - \frac{1}{R_w} \right) \quad (1)$$

se determinó la constante de la célula. Se midió la conductividad del agua en cada disolución de KCl preparada y la resistencia de la disolución. El proceso se repitió diez veces. El valor de $1/R$ obtenido para el agua fue $1.9 \pm 0.3 \mu\text{S}$, mientras que el valor de R para la disolución de KCl fue de $347.24 \pm 0.09 \Omega$. El valor obtenido para la constante fue $0.4888 \pm 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Posteriormente se determinó la constante de la célula de valoración. Se prepararon otras diez disoluciones de KCl 0.1 m y se midieron sus resistencias en ambas células. La expresión : $\text{cte}_2 = \text{cte}_1 \cdot (R_2/R_1)$, nos proporcionó el valor de $0.758 \pm 0.001 \text{ cm}^{-1}$. Los valores de ambas constantes fueron revisados periódicamente a lo largo del tiempo que duraron las medidas. Al acabar éstas (6 meses), los valores encontrados para ambas fueron de 0.4883 y 0.756 cm^{-1} respectivamente, lo que indica una modificación del 0.1 y 0.2 % respecto a su valor inicial.

1.3.3 Procedimiento

Los diferentes disolventes se prepararon por pesada en un balanza granatario (Mettler, PE1600 con una precisión de $\pm 0.01\text{g}$. La cantidad preparada, que siempre estuvo comprendida entre 0.7 kg y 1 kg, se guardaba en frascos de color topacio a unos $25 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta su utilización. Las disoluciones de las diferentes sales se pesaron en una balanza (Mettler, AE240) de $\pm 0.01 \text{ mg}$ de precisión y fueron preparadas por dilución en peso a partir de una concentrada 0.1 m, con el fin de disminuir el error de las pesadas de soluto. La masa de cada disolución era de unos 50 g y las concentraciones oscilaron en un intervalo de 10^{-3} a 10^{-2} m. Las disoluciones así preparadas se guardaban en frascos de unos 55 cm^3 de capacidad, limpiados previamente con una disolución de mezcla crómica al 5 %, lavados reiteradamente con agua desionizada, enjuagados con agua de conductividad y secados en una estufa. Posteriormente la disolución se introducía en el baño de aceite durante tres horas, hasta que alcanzaba el equilibrio térmico.

El puente se conectaba y se ajustaban las diferentes décadas en resistencia y capacidad hasta que la curva de Lissajus obtenida en la pantalla fuera una recta horizontal. Se dejaba en esa situación cierto tiempo y se comprobaba la medida. Si la figura se modificaba, se corregía la medida, si se mantenía al cabo de quince minutos se tomaba el valor de la resistencia.

La disolución se extraía de la célula con una trompa de vacío mediante un capilar de teflón, se lavaba repetidamente con agua destilada y finalmente con una mezcla de alcohol y agua al 50 %. El secado se realizaba a vacío, a continuación se pasaba una corriente de nitrógeno durante diez minutos para evitar la presencia de humedad. Todo el proceso se verificaba en el interior del baño de aceite.

2. Ecuaciones.

Experimentalmente se sabe que las conductividad molar de un electrolito varía con la concentración de acuerdo con la ley empírica de Kohlrausch:

$$\Lambda = \Lambda^0 - A\sqrt{c} \quad (2)$$

en la que A es una constante y Λ^0 es la conductividad molar a dilución infinita. A su vez la conductividad molar se relaciona con las movilidades iónicas (velocidad de

desplazamiento de un ión bajo la acción de un campo eléctrico de 1 V cm^{-1}) a través de las expresiones:

$$\Lambda^0 = F(\mu_+ + \mu_-) \quad (3)$$

lo que indica que cuanto mayor es el número de iones por unidad de volumen, mayor es la disminución de la velocidad de éstos.

El modelo que trata de explicar este fenómeno es el de nube iónica. Un ión está rodeado de una densidad de carga neta de signo contrario al suyo y de un medio dieléctrico continuo. En ausencia de fuerzas externas el movimiento del ión central y de su nube iónica es al azar. Cuando los iones se ven sometidos a un campo eléctrico hay una dirección, marcada por la dirección del campo, que es preferente. En este desplazamiento se producen dos efectos: los iones interfieren en su movimiento con las nubes electrónicas pertenecientes a los de signo contrario que se mueven en sentido opuesto (efecto electroforético) y, a la vez, se produce una asimetría de su nube iónica, de suerte que la densidad media de la carga es menor delante del ión y mayor atrás (efecto de relajación).

Resumiendo la velocidad de desplazamiento neto será:

$$V_D = V^0 - (V_E + V_R) \quad (4)$$

donde V^0 es la velocidad que tendría el ión debido al campo eléctrico externo, V_E la correspondiente al efecto electroforético y V_R al efecto relajación.

La componente electroforética de la velocidad de desplazamiento es sencilla de determinar. La fuerza ejercida por el campo eléctrico sobre el ión tiene que ser equivalente a la fuerza que el medio ejerce sobre él debido a su viscosidad:

$$ze_0 \frac{X}{300} = 6\pi\chi^{-1}\eta v_e \quad (5)$$

en la que X es la intensidad del campo eléctrico, χ^{-1} es el radio de la nube iónica y η la viscosidad del medio (la expresión está formulada en el sistema CGS). La velocidad debido a esta interacción será:

$$v_e = \frac{ze_0}{6\pi\chi^{-1}\eta} \cdot \frac{X}{300} \quad (6)$$

La componente del campo de relajación se puede calcular fácilmente si se supone que la carga de la nube electrónica es igual y de sentido contrario a la del ión central. En ese caso:

$$F_r = \frac{z^2 e_0^2}{\varepsilon (\chi^{-1})^2} \frac{d}{\chi^{-1}} \quad (7)$$

en donde d/χ^{-1} mide la relación que hay entre la distancia que se separa el ión central respecto al centro de simetría y el radio de la nube iónica. Si d es cero significa que el sistema está en equilibrio y F_r se anula. El valor de d será directamente proporcional a la energía del campo aplicado e inversamente proporcional a la energía térmica del sistema:

$$d = \frac{X(\chi^{-1})^2}{2kT} \quad (8)$$

con lo que la fuerza de relajación queda de la forma:

$$F_r = \frac{z^3 e_0^3 \chi}{2\varepsilon kT} \frac{X}{300} \quad (9)$$

y de aquí se puede obtener la velocidad de relajación:

$$V_r = \frac{\mu^0 e_0^2 \chi \omega}{6\varepsilon kT} X \quad (10)$$

donde ω es un factor que corrige el movimiento lineal del ión y que depende del tipo de electrolito⁵, siendo su valor cuando son simétricos de 1/2.

Si se sustituye χ por el valor obtenido para ella al solucionar la ecuación de Poisson-Boltzman⁶ para una nube iónica de carga:

$$\chi = \left(\frac{8\pi z^2 e_0^2 c}{\varepsilon kT} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{N_A}{1000} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

y a partir de la ecuación (2) se relacionan las conductividades con las velocidades a través de las movilidades iónicas, se llega a la conocida ecuación de Debye-Hückel-Onsager:

$$\Lambda = \Lambda^0 - (A + B\Lambda^0)c^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

en la que los valores de A y B son:

$$A = \frac{z e_0 F}{900\pi \eta} \left(\frac{8\pi z^2 e_0^2 N_A}{1000 \varepsilon k T} \right)^{\frac{1}{2}}; \quad B = \frac{e_0^2 \omega}{6 \varepsilon k T} \left(\frac{8\pi z^2 e_0^2 N_A}{1000 \varepsilon k T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

La expresión (12) es válida como la tangente límite correspondiente a las representaciones de la conductividad equivalente de los electrolitos fuertes frente a la raíz cuadrada de la concentración.

Una corrección a las hipótesis anteriores es que los iones ocupan un determinado volumen, por lo que se sustituye el valor de χ por $\chi / (1 + \chi.a)^7$, donde a es la distancia de máxima aproximación de un ión de la nube al ión central. Así la ecuación gana dos términos positivos proporcionales a la concentración. De modo que la ecuación extendida de Fuoss-Onsager toma la forma:

$$\Lambda = \Lambda^0 - S\sqrt{c} + Ec \log c + Jc \quad (14)$$

en la que los coeficientes dependen de las características del disolvente y del electrolito a través de ecuaciones bien conocidas⁸. En nuestro caso se utilizó la ecuación (14), pues aunque se utilizan variaciones de ella, como la mostrada por Quint y Viallard⁹, el valor de la conductividad molar a dilución infinita del electrolito no se modifica.

3. Resultados.

Utilizando la expresión:

$$\sigma_{sal} = \sigma_D - \sigma_d = cte \left(\frac{1}{R_D} - \frac{1}{R_d} \right) \quad (15)$$

en la que σ_D es la conductividad de la disolución, σ_d la del disolvente, R_D es la resistencia de la disolución, R_d la de la disolución indicada por el puente de conductividades y conociendo la constante de cada célula, se calcula la conductividad del electrolito. La conductividad del disolvente se midió antes de la correspondiente a cada disolución.

La conductividad molar se determina de la forma:

$$\Lambda = \frac{\sigma}{c}; \quad \Lambda (\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}) \quad (16)$$

donde la molalidad se transformaba en molaridad, conociendo las densidades de las disoluciones, que fueron medidas en el apartado de volúmenes molares parciales.

3.1. Comprobación del método.

El método fue comprobado midiendo la conductividad molar a dilución infinita del KCl en agua. Los valores de Λ medidos para este electrolito figuran en la tabla 2, obteniéndose para Λ^0 el valor de $149.91 \pm 3.10^{-2} \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ y el valor del parámetro a de máxima aproximación fue $4.10^{-8} \pm 7.10^{-10} \text{ cm}$. El valor aceptado en la bibliografía es $149.58 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ y 3.58 \AA para el parámetro de máxima aproximación¹⁰.

3.2 Medidas de las conductividades molares a dilución infinita en mezclas DMF-H₂O.

La tabla 1 recoge los valores de la densidad, constante dieléctrica y viscosidad para el agua y las mezclas analizadas. Estos datos fueron obtenidos según se indica en el apartado correspondiente a números de transporte.

En la tabla 3, figuran las conductividades molares para los electrolitos: LiCl, NaCl, KCl, NaBr, KBr, KI, NaBPh₄, Ph₄PCl, Me₄NBr y Bu₄NBr en las cuatro mezclas estudiadas correspondientes a fracciones molares de DMF de 0.0196, 0.0417, 0.0955 y 0.1678.

Los valores de la conductividad molar a dilución infinita para cada electrolito en las distintas mezclas fueron obtenidos a partir de la ecuación (14) y figuran en la tabla 4, con la correspondiente incertidumbre para cada uno. A fin de comprobar si existe asociación, se ha calculado el valor de Λ^1 con la ecuación (17), para los diferentes electrolitos:

$$\Lambda^1 = \Lambda - (\Lambda^0 - S\sqrt{c} + Ec \log c) \quad (17)$$

donde Λ es la conductividad molar medida para cada concentración y el resto de parámetros los ya conocidos, y se ha representado Λ^1 frente a la concentración. Ajustando una ecuación de primer grado se obtienen rectas de pendiente positiva con coeficientes de correlación superiores a 0.99 para casi todas las sales. Mención especial merece el Me_4NBr en el que al ajustar Λ^1 frente a c tiene siempre pendiente negativa para todas las mezclas, característica que tienen los haluros de tetrametil amonio en diversos disolventes ¹¹.

Las constantes de asociación en mezclas DMF + H_2O para las sales KCl y KBr fueron calculadas por Steel et al. ¹². El valor obtenido para K_{as} del KCl a una fracción molar de DMF de 0.2697 es 2.58, mientras que para el KBr obtiene una K_{as} de 1.49 para la misma fracción molar de DMF, utilizando la ecuación de Fuoss-Hsia. Teniendo en cuenta que la fracción molar máxima de DMF del presente trabajo es 0.1678 parece que la elección de la ecuación 14 es correcta.

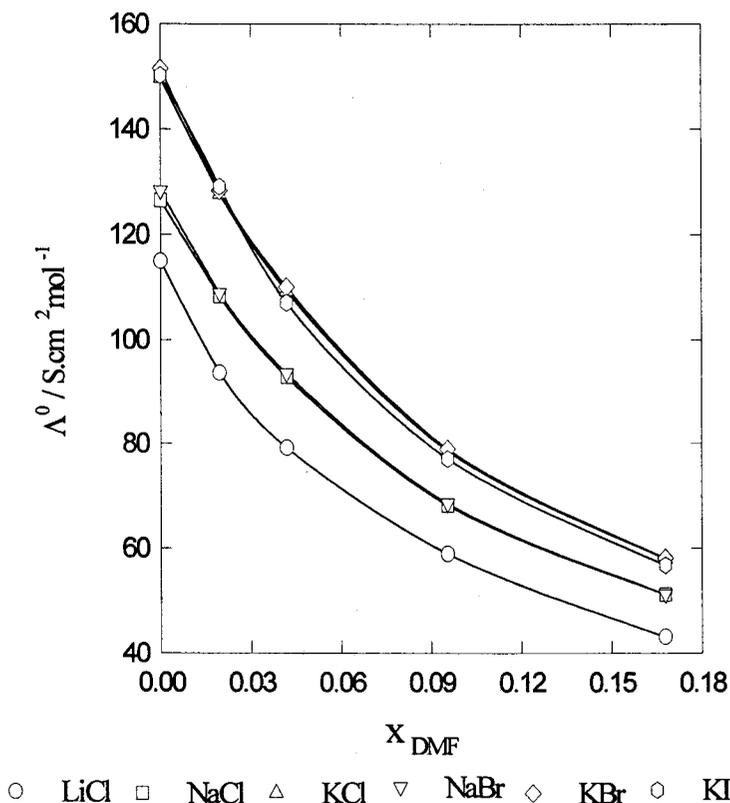


Figura 1. Variación de la conductividad molar a dilución infinita de haluros alcalinos en mezclas DMF + H_2O .

La conductividad molar de los haluros alcalinos a dilución infinita para cada sal en las diferentes mezclas a 25 °C están representados en la figura 1 y mantienen una secuencia regular, de tal forma que el Λ^0 guarda siempre la relación: $\Lambda^0(\text{LiCl}) < \Lambda^0(\text{NaCl}) < \Lambda^0(\text{NaBr}) < \Lambda^0(\text{KI}) < \Lambda^0(\text{KCl}) < \Lambda^0(\text{KBr})$ con la excepción del $\Lambda^0(\text{KI})$

para el agua pura y para $X_{\text{DMF}} = 0.0196$ que toma valores superiores a los correspondientes del KCl y KBr disminuyendo por debajo de los de éstos en porcentajes de DMF superiores.

Los valores de Λ^0 para el NaCl y el NaBr difieren para el agua y para las diferentes mezclas en menos de una unidad. Esta conducta se manifiesta también en las mezclas DMSO + H₂O¹³. Resultado análogo se obtiene para los Λ^0 del KCl y del KBr, como ya fue observado por otros autores en mezclas DMF + H₂O¹¹. En general, es bien conocido que para un mismo anión, la Λ^0 de las sales de litio es inferior a las de sodio y las de éstas a las de potasio en mezclas de agua con DMF, DMSO, AN y EtOH¹⁴.

Los electrolitos restantes: NaBPh₄, Ph₄PCl, Me₄NBr y Bu₄NBr guardan relaciones de Λ^0 para las diferentes mezclas, tal como se puede apreciar en la figura 2, idénticas que en el agua o en los disolventes dipolares apróticos puros¹⁵, a saber: $\Lambda^0(\text{NaBPh}_4) < \Lambda^0(\text{Ph}_4\text{PCl}) < \Lambda^0(\text{Me}_4\text{NBr}) < \Lambda^0(\text{Bu}_4\text{NBr})$.

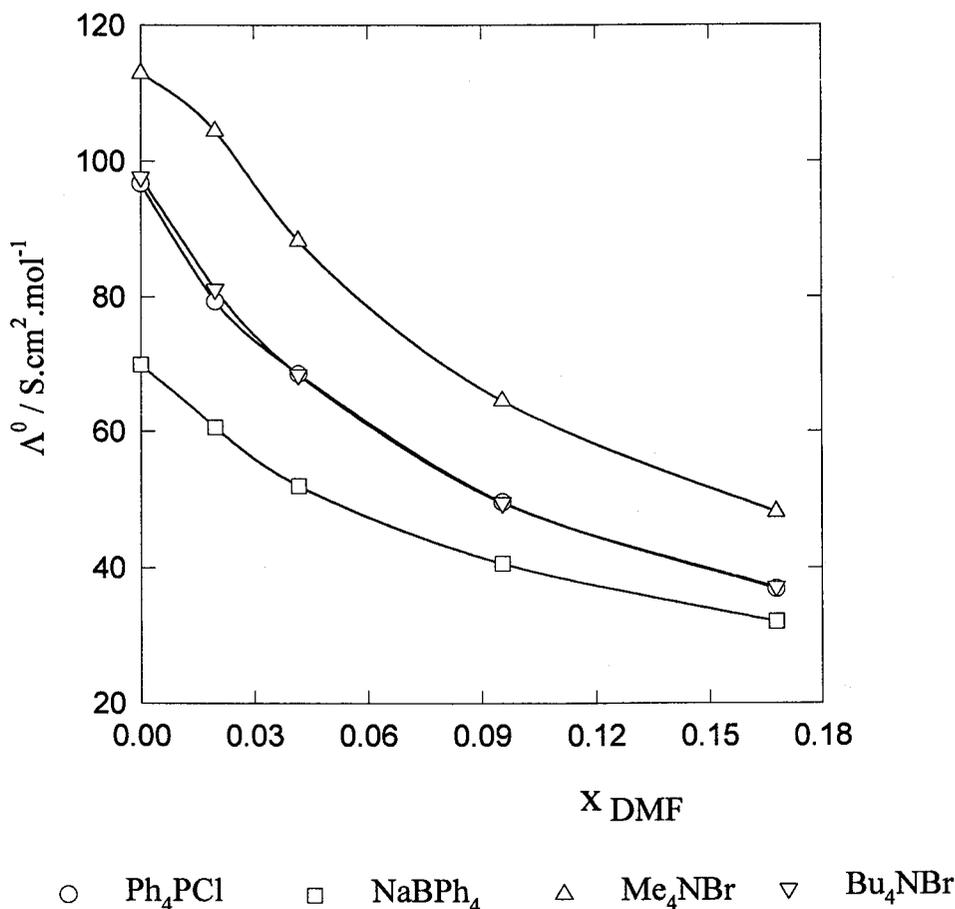


Figura 2. Variación de las conductividades molares a dilución infinita de Ph₄PCl, NaBPh₄, Me₄NBr y Bu₄NBr con la composición de DMF

3.3. Parámetro de máxima aproximación.

La tabla 5 recoge los valores obtenidos para los parámetros de máxima aproximación, para todas las sales en las diferentes mezclas, obtenidos al ajustar la ecuación (14).

El LiCl presenta unos valores algo elevados para las dos mezclas de menor contenido en DMF. Se han calculado estos valores en agua pura y en una mezcla de EtOH + H₂O de $x = 0.5$, obteniéndose 3.25 Å y 3.7 Å respectivamente ¹⁶, mientras que el radio cristalográfico es 2.46 Å. Sin embargo, el NaCl y el KCl proporcionan valores bastantes parecidos a los del mismo autor en agua: 3.2 Å y 3.2 Å. Por el contrario, el NaBr, KBr y KI presentan valores en algunos casos muy inferiores a los previstos por el mismo autor en agua, aunque otros autores en mezclas DMSO + H₂O para NaCl, NaBr y NaI muestran las mismas discontinuidades ¹³.

El NaBPh₄ proporciona valores que están de acuerdo con lo previsto en la bibliografía, por ejemplo en AN da el valor de 5.1 Å ¹⁵. Por el contrario, los correspondientes al Ph₄PCl son muy inferiores. Caso especial son los bromuros de tetrametilamonio con valores de a menores de 1. Esta situación está presente también en mezclas de TBA + H₂O ¹⁷.

TABLAS

Tabla 1. Valores de la densidad, constante dieléctrica y viscosidad para la distintas mezclas DMF + H₂O a 25 °C.

x_{DMF}	0.0	0.0196	0.0417	0.0955	0.1678
ρ (g/cm ³)	0.99704	0.99632	0.99623	0.99693	0.99680
ϵ	78.54	77.22	75.72	72.20	67.18
η (p)	0.008949	0.01058	0.01234	0.01665	0.02171

Tabla 2. Conductividad molar del KCl en agua a 25 °C.

$10^2 \cdot c$ (mol.l ⁻¹)	Λ (S.cm ² .mol ⁻¹)
0.0470	147.80
0.2539	145.43
0.3348	144.75
0.4924	143.84
0.5018	143.77
0.5951	143.35
0.9318	142.01
1.1323	141.32
1.3306	140.75

Tabla 3. Conductividades molares de diversos electrolitos en mezclas DMF + H₂O a 25 °C,

DMF + H₂O 7.5 %

LiCl		NaCl		KCl	
$10^2 \cdot c$	Λ	$10^2 \cdot c$	Λ	$10^2 \cdot c$	Λ
0.2312	90.83	0.0873	106.10	0.1437	124.44
0.3306	90.41	0.3214	104.08	0.1742	124.09
0.3559	90.31	0.4063	103.56	0.3124	122.84
0.4064	90.19	0.5460	102.84	0.5521	121.23
0.5123	89.92	0.5902	102.65	0.6832	120.49
0.6619	89.68	0.7938	101.79	0.8367	119.68
0.7631	89.61	0.9506	101.26	0.9364	119.29
0.9247	89.51	1.1582	100.56	1.3822	117.45
0.9370	89.48	1.2985	100.19		

Capítulo II

NaBr		KBr		KI	
$10^2 \cdot c$	Λ	$10^2 \cdot c$	Λ	$10^2 \cdot c$	Λ
0.2158	105.43	0.1163	125.54	0.2422	125.05
0.3974	104.36	0.2340	124.39	0.2727	124.82
0.5146	103.76	0.4548	123.00	0.3145	124.50
0.5426	103.63	0.5521	122.54	0.3447	124.34
0.6595	103.17	0.6291	122.17	0.3968	124.02
0.6921	103.04	0.7321	121.79	0.4820	123.55
0.7682	102.75	0.9211	121.14	0.6057	122.92
0.8568	102.47	1.1727	120.39	0.8563	121.90
1.0070	102.01				

Ph ₄ PCl		NaBPh ₄		Me ₄ NBr	
$10^2 \cdot c$	Λ	$10^2 \cdot c$	Λ	$10^2 \cdot c$	Λ
0.1445	76.80	0.1381	58.35	0.2425	100.51
0.2083	76.38	0.2474	57.75	0.2853	100.15
0.2867	75.96	0.3875	57.23	0.3274	99.82
0.3870	75.51	0.4754	56.98	0.3718	99.50
0.4453	75.29	0.5450	56.80	0.4875	98.73
0.4910	75.13	0.6184	56.63	0.5901	98.12
0.5377	75.01	0.7356	56.40	0.6887	97.57
0.5942	74.81	0.9365	56.03	0.8061	96.96
0.8652	74.02			0.9283	96.37

Bu ₄ NBr	
$10^2 \cdot c$	Λ
0.1872	78.20
0.2334	77.89
0.3449	77.22
0.4344	76.75
0.5050	76.47
0.5626	76.25
0.7229	75.67
0.9563	75.01

DMF + H₂O 15%

LiCl		NaCl		KCl	
10 ² .c	Λ	10 ² .c	Λ	10 ² .c	Λ
0.2231	76.50	0.2232	89.75	0.2831	105.63
0.3593	75.90	0.3098	89.23	0.4322	104.79
0.4364	75.63	0.4326	88.62	0.5661	104.18
0.5253	75.37	0.5428	88.15	0.6644	103.80
0.5990	75.18	0.5676	88.02	0.7680	103.33
0.7329	74.92	0.7923	87.20	0.8086	103.20
0.8925	74.65	0.9123	86.91	0.8824	102.99
0.9709	74.46	1.0431	86.50	1.1348	102.24
1.0295	74.28	1.0647	86.42		

NaBr		KBr		KI	
10 ² .c	Λ	10 ² .c	Λ	10 ² .c	Λ
0.1665	90.71	0.2096	103.70	0.2783	103.20
0.3157	89.64	0.3028	105.94	0.3337	102.82
0.3643	89.35	0.4530	104.98	0.6306	101.14
0.5000	88.65	0.6005	104.18	0.7004	100.80
0.5284	88.50	0.6957	103.75	0.7256	100.69
0.6322	88.02	0.7883	103.35	0.8485	100.18
0.7830	87.44	0.8440	103.11	0.8493	100.17
0.8493	87.19	0.9654	102.61	0.9431	99.75
				0.9861	99.59

Ph ₄ PCl		NaPh ₄ B		Me ₄ NBr	
10 ² .c	Λ	10 ² .c	Λ	10 ² .c	Λ
0.1276	66.32	0.1543	50.23	0.1951	85.16
0.1768	65.90	0.2105	49.99	0.2462	84.76
0.2771	65.22	0.2726	49.77	0.2681	84.59
0.4020	64.54	0.3305	49.64	0.3349	84.13
0.4689	64.14	0.4041	49.49	0.4088	83.67
0.4978	64.04	0.5231	49.26	0.4863	83.19
0.6459	63.40	0.5856	49.21	0.5981	82.58
0.7035	63.20	0.7049	49.10	0.7445	81.91
		0.8307	49.00	0.9142	81.17

Capítulo II

Bu ₄ NBr	
10 ² .c	Λ
0.2106	65.74
0.3268	65.13
0.4714	64.47
0.5389	64.25
0.6677	63.78
0.7711	63.46
0.8326	63.30
0.9006	63.16

DMF + H₂O 30%

LiCl		NaCl		KCl	
10 ² .c	Λ	10 ² .c	Λ	10 ² .c	Λ
0.2696	56.43	0.1954	65.94	0.2005	76.22
0.4601	55.78	0.3218	65.30	0.2844	75.83
0.5380	55.55	0.4016	64.93	0.3821	75.45
0.6580	55.24	0.4761	64.70	0.4671	75.12
0.7539	55.02	0.6013	64.26	0.5597	74.87
0.8284	54.85	0.7361	63.86	0.6405	74.62
0.8499	54.74	0.8855	63.58	0.7352	74.37
1.0162	54.48	1.0562	63.17	0.8666	74.06
1.0941	54.31			1.0444	73.69

NaBr		KBr		KI	
10 ² .c	Λ	10 ² .c	Λ	10 ² .c	Λ
0.2460	65.76	0.1814	76.64	0.2315	74.30
0.2956	65.46	0.2204	76.48	0.3480	73.69
0.4401	64.80	0.2815	76.11	0.4068	73.42
0.5792	64.24	0.3496	75.79	0.5006	73.00
0.7249	63.76	0.4357	75.43	0.6338	72.43
0.8850	63.24	0.5337	75.01	0.7973	71.86
1.0416	62.81	0.7562	74.40	0.8834	71.58
		0.8877	73.99	1.0319	71.17
		1.0703	73.63		

Conductividades

Ph ₄ PCl		NaBPh ₄		Me ₄ NBr	
10 ² .c	Λ	10 ² .c	Λ	10 ² .c	Λ
0.2011	47.56	0.3174	38.41	0.2339	61.62
0.4384	46.64	0.4146	38.14	0.3397	60.93
0.5191	46.37	0.4729	38.09	0.3726	60.76
0.6088	46.14	0.5501	37.89	0.4903	60.11
0.7579	45.72	0.6581	37.68	0.6085	59.53
0.8645	45.49	0.7186	37.62	0.6885	59.13
0.9996	45.18	0.8099	37.46	0.7905	58.70
		0.9638	37.25	0.9068	58.22
				1.1235	57.23

Bu ₄ NBr	
10 ² .c	Λ
0.1872	47.53
0.2696	47.08
0.3410	46.75
0.4625	46.40
0.4903	46.18
0.6877	45.53
0.8596	45.05
1.0221	44.63

DMF + H₂O 45 %

LiCl		NaCl		KCl	
10 ² .c	Λ	10 ² .c	Λ	10 ² .c	Λ
0.1988	41.41	0.2016	49.44	0.1917	56.18
0.2378	41.21	0.2583	49.15	0.2483	55.90
0.3811	40.68	0.2944	48.98	0.3883	55.37
0.4434	40.52	0.3926	48.66	0.5486	54.94
0.5500	40.21	0.4923	48.37	0.6336	54.73
0.6247	40.07	0.5793	48.13	0.7670	54.44
0.7205	39.82	0.6738	47.96	0.9219	54.17
0.8055	39.66	0.7900	47.68	1.0535	53.90
0.9825	39.31	0.9414	47.36		
		1.1364	47.03		

Capítulo II

NaBr		KBr		KI	
$10^2 \cdot c$	Λ	$10^2 \cdot c$	Λ	$10^2 \cdot c$	Λ
0.2023	49.41	0.1975	55.26	0.2069	54.82
0.2554	49.20	0.2723	55.93	0.3086	54.39
0.3276	48.95	0.3133	55.79	0.3703	54.19
0.4788	48.40	0.4198	55.43	0.4477	53.98
0.5666	48.19	0.5369	55.16	0.5364	53.68
0.6593	47.94	0.6128	54.99	0.6229	53.50
0.7513	47.70	0.8823	54.47	0.7104	53.23
0.8463	47.56	0.8825	54.52	0.7973	53.09
0.9768	47.33	1.0196	54.22	1.0147	52.65

Ph ₄ PCl		NaBPh ₄		Me ₄ NBr	
$10^2 \cdot c$	Λ	$10^2 \cdot c$	Λ	$10^2 \cdot c$	Λ
0.2480	35.19	0.2075	30.69	0.1893	46.26
0.2846	34.98	0.2979	30.42	0.2797	45.78
0.3237	34.90	0.4148	30.15	0.3724	45.35
0.4359	34.62	0.4982	30.02	0.4618	45.00
0.5756	34.32	0.6711	29.76	0.5361	44.70
0.6521	34.19	0.7893	29.64	0.6026	44.45
0.7051	34.07	0.8538	29.60	0.7164	44.07
0.8080	33.90	0.9730	29.47	0.8210	43.76
0.9561	33.67			0.9546	43.35

Bu ₄ NBr	
$10^2 \cdot c$	Λ
0.1915	35.54
0.2770	35.22
0.3429	35.03
0.4346	34.73
0.6194	34.30
0.7411	34.03
0.8738	33.81
1.0109	33.61

c en mol.l⁻¹ ; Λ en S.cm².mol⁻¹

Tabla 4. Conductividad molar a dilución infinita para los electrolitos estudiados en mezclas DMF + H₂O a 25 °C.

% DMF	7.5	15	30	45
Λ^0 (S.cm ² .mol ⁻¹)				
LiCl	93.64(0.02)	79.18 (0.02)	58.92 (0.03)	43.16 (0.02)
NaCl	108.37 (0.01)	92.89 (0.02)	68.18 (0.03)	51.28 (0.02)
KCl	127.65 (0.02)	109.39 (0.02)	78.61 (0.02)	58.06 (0.02)
NaBr	108.92 (0.02)	93.52 (0.02)	68.49 (0.03)	51.32 (0.02)
KBr	128.24 (0.02)	110.10 (0.02)	78.99 (0.02)	58.13 (0.02)
KI	129.02 (0.01)	107.15 (0.01)	77.08 (0.02)	56.81 (0.02)
Ph ₄ PCl	79.32 (0.03)	68.56 (0.02)	49.70 (0.03)	36.93 (0.03)
NaBPh ₄	60.56 (0.02)	52.09 (0.02)	40.62 (0.03)	32.15 (0.03)
Me ₄ NBr	104.46 (0.01)	88.30 (0.01)	64.51 (0.03)	48.24 (0.02)
Bu ₄ NBr	81.13 (0.01)	68.47 (0.02)	49.60 (0.02)	37.18 (0.02)

Tabla 5. Parámetro de máxima aproximación 10⁸.a (cm).

% DMF	7.5	15	30	45
LiCl	8.8 (0.1)	5.9 (0.1)	3.3 (0.1)	2.0 (0.1)
NaCl	2.6 (0.1)	2.8 (0.1)	2.6 (0.1)	2.5 (0.1)
KCl	2.2 (0.1)	2.7 (0.1)	3.7 (0.1)	3.1 (0.1)
NaBr	3.5 (0.1)	1.6 (0.1)	1.0 (0.1)	2.4 (0.1)
KBr	3.4 (0.1)	1.2 (0.1)	2.6 (0.1)	3.8 (0.1)
KI	3.0 (0.1)	1.1 (0.1)	1.1 (0.1)	2.8 (0.1)
Ph ₄ PCl	5.3 (0.1)	1.0 (0.1)	2.2 (0.1)	3.4 (0.1)
NaBPh ₄	7.1 (0.1)	9.8 (0.1)	5.6 (0.1)	5.7 (0.1)
Me ₄ NBr	0.4 (0.01)	0.3 (0.03)	0.1 (0.02)	0.2 (0.02)
Bu ₄ NBr	0.5 (0.1)	2.8 (0.1)	0.1 (0.04)	2.3 (0.1)

Referencias.

- ¹ *Manual de Instrucciones del Puente de Conductividad, modelo RC-18*, Beckman Instruments, Inc., Cedar Grove (New Jersey), USA, 1977.
- ² D.F. Evans y M.A. Matesich, *Techniques of Electrochemistry*, Vol. 2, Editado por E. Yeager y A.J. Salkind, John Wiley, Nueva York, 1973, cap. 1.
- ³ Y.C. Wu, K.W. Pratt y W.F. Koch, *J. Solution Chem.*, 18, 515 (1989).
- ⁴ *Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties*, Editado por K.N. Marsh, Blackwell Scientific Publications (IUPAC), Oxford, 1987, cap. 11.
- ⁵ J.O'M. Bockris y A.K.N. Reddy, *Electroquímica Moderna*, Vol 1., Ed. Reverté S.A., Barcelona, 1979, cap. 4.
- ⁶ Ref 5, cap. 3.
- ⁷ C.B. Monk, *Electrolytic Dissociation*, Academic Press, New York, 1961, cap. 3.
- ⁸ Ref 2, cap. 1, p. 6.
- ⁹ J. Quint y A. Viillard, *J. Solution Chem*, 7, 533 (1978).
- ¹⁰ Ref 7, cap. 4.
- ¹¹ F. Ferranti y A. Indelli, *J. Solution Chem.*, 8, 619 (1974).
- ¹² G. Chittleborough, C. James y B. Steel, *J. Solution Chem.*, 11, 1043 (1988).
- ¹³ G. Petrella, M. Petrella, M. Castagnolo, A. Dell'Atti y A. de Giglio, *J. Solution Chem*, 2, 129 (1981).
- ¹⁴ M.M. Sánchez, C. Moran, C. Quintana, *J. Solution Chem.*, 10, 993 (1989).
- ¹⁵ O. Popovych y P.T. Tomkins, *Nonaqueous Solution Chemistry*,. Editado por John Wiley, Nueva York, 1981, cap. 7.
- ¹⁶ R. L. Kay, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 119 (1959).
- ¹⁷ T.L. Broadwater y R. Kay, *J. Phys. Chem.*, 21, 3802 (1970).

CAPÍTULO III

CAPITULO III

Números de Transporte

Introducción.

1. Experimental.

1.1. Productos.

1.2. Células.

1.3. Electrodo de Ag-AgCl. Obtención.

1.4. Electrodo de vidrio reversible a los iones sodio.

1.5. Sistema de medida.

2. Ecuaciones.

2.1. Relación de los números de transporte con la concentración del electrolito y con la naturaleza del disolvente.

2.2. Cálculos de números de transporte de un electrolito a dilución infinita, a partir de medidas de fuerza electromotriz.

2.3. Productos de Walden.

3. Resultados.

3.1. Comprobación del método experimental.

3.2. Cálculo del número de transporte del catión sodio en mezclas acuosas de DMF.

3.3. Cálculo de números de transporte a dilución infinita para los iones K^+ , Na^+ , K^+ , Ph_4P^+ , Me_4N^+ , Bu_4N^+ , Cl^- , Br^- , I^- y BPh_4^- , en mezclas acuosas de DMF.

3.4. Determinación de Productos de Walden.

Introducción.

En este capítulo se determina el número de transporte de NaCl en mezclas DMF + H₂O. Los valores obtenidos, en combinación con las conductividades determinadas en el capítulo anterior, nos permitirán disponer de los correspondientes números de transporte de una serie de electrolitos, necesarios para la obtención de las contribuciones iónicas al volumen mediante el método SP.

1. Experimental.

1.1. Productos

El disolvente estaba constituido por mezclas de agua y N,N-dimetilformamida (DMF). El agua se tomaba de un sistema de purificación (Millipore) que garantiza una conductividad comprendida en el intervalo de 0.1 a 0.05 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 25 °C. La DMF (Carlo Erba) de una pureza del 99.9 % se mantuvo sobre tamiz molecular (4A) para evitar la incorporación de agua. En estas condiciones, la conductividad específica de la DMF oscila en el intervalo de 0.1- 0.3 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. El disolvente fue preparado por pesada en un granatario con una precisión de $\pm 0.01\text{g}$. La cantidad preparada que siempre estuvo comprendida entre 0.7 kg y 1 kg, se guardaba en frascos de color topacio a unos 25 °C hasta su utilización.

El soluto empleado, cloruro de sodio (Merck, suprapuro), se desecó en una estufa a 120 °C durante tres días y posteriormente se mantuvo en un desecador con P₂O₅ antes de ser utilizado.

1.2. Células.

Se han utilizado dos tipos de células. Ambas estaban basadas en las de King y Spiro ¹, y posteriormente modificadas por Estes et al. ². Las del primer tipo están formadas por dos tubos cilíndricos Pyrex de unos 2 cm de diámetro exterior y 10 cm de altura, unidos rígidamente por la parte inferior por otro tubo de vidrio de 0.5 cm de diámetro interior y de 2 cm de longitud. Estas fueron utilizadas para medir pilas sin transporte. Un diseño de las células está recogido al final de este capítulo.

El segundo tipo para medir pilas con transporte, a diferencia del anterior, permitía la separación de los dos tubos. En vez de una unión rígida, cada tubo fue provisto de una rama en forma de U, que acababa en una boca de vidrio esmerilado por la que se unían las dos partes. La carga de cada una con disoluciones diferentes, precedía a la colocación de los electrodos, que ajustaban perfectamente, evitando el contacto con el aire y por tanto el derramamiento del líquido. Una vez llenas, se sujetaban a un soporte y se situaban en el interior de un baño de agua a 25.00 ± 0.01 °C. El soporte permitía colocar hasta diez células a la vez. El sistema para el control de temperatura fue idéntico al empleado en la determinación de las conductividades, salvo en el líquido termostático, que en este caso fue agua.

En las medidas de potencial con transporte los dos electrodos eran de platocloruro de plata. En las correspondientes a sin transporte, un electrodo era de platocloruro de plata y el otro selectivo de sodio de membrana de vidrio.

1.3. Electrodos de Ag-AgCl.

Se utilizó el método térmico-electrolítico descrito por Janz ³. El procedimiento es el siguiente: a un tubo cilíndrico de vidrio se le cierra una base, fundiéndolo sobre un alambre de platino de 3 cm de longitud y un diámetro de 0.5 y 1 mm. Para conocer si el cierre es correcto, se introduce en agua hirviendo durante cierto tiempo y se observa si ésta se penetra dentro del tubo. El alambre de platino se conecta a un hilo de cobre a través de mercurio o bien, previamente al cierre del tubo, se une al cobre mediante una soldadura de plata. Posteriormente se hierve durante media hora más en una disolución de ácido nítrico concentrado y se deja reposar en ella un par de horas para limpiar cualquier tipo de impureza. Después, se lavan con abundante agua destilada y se introducen en una estufa para secarlos.

Posteriormente, sobre el platino saliente, previamente arrollado en espiral en su punta, se deposita óxido de plata (I) húmedo (Aldrich, +99%), de tal modo que la espiral quede totalmente recubierta, procurando conseguir una bola de Ag₂O húmedo sin huecos en el interior. Debe dejarse al menos una distancia de 1 cm entre la bola y el vidrio. La inexistencia de esta condición supone que el potencial de la célula no se estabiliza.

Una vez que los electrodos están recubiertos con óxido de plata húmedo, se introducen en una horno mufla a 100 °C durante media hora y se va aumentando la temperatura a intervalos de diez minutos en incrementos de 50 °C, hasta alcanzar 450 °C, permaneciendo media hora más a esta temperatura. Una vez pasado este tiempo, se les deja enfriar dentro del horno hasta unos 25 °C. Este período debe ser lo suficientemente largo, seis a siete horas, a fin de evitar un descenso brusco de la temperatura. Una vez que los electrodos se encuentran a temperatura ambiente, se aplica una segunda capa de óxido de plata húmedo sobre la anterior y mucho más fina para homogeneizar la superficie esférica. El proceso de calentamiento se repite para descomponer térmicamente el óxido de plata. Finalmente se almacenan en una desecador con P_2O_5 hasta su utilización.

En una célula de vidrio en forma de U, se dispuso una disolución de KCl 0.05 M con dos electrodos: uno de platino como cátodo y otro de óxido de plata como ánodo. Los electrodos se conectaron a una fuente de corriente estabilizada de 12 voltios. La intensidad se mantuvo inferior a un máximo de 10 mA y se efectuó la electrolisis durante unos diez minutos. El electrodo pierde su color blanco y progresivamente se cubre de una capa oscura de cloruro de plata. La plata se oxida en un porcentaje comprendido entre un 10 y 20 % y el cloruro de plata formado se deposita sobre la esfera de plata, que gana en consistencia y reduce su volumen. Una vez obtenidos unos 10 o 12 electrodos, se dejan envejecer en agua desionizada durante una semana. Al cabo de este tiempo se introducen en una disolución de NaCl 0.1 M y se comparan sus fuerzas electromotrices por pares (bias potential). Todos aquellos que proporcionaron una diferencia de fem superior a 0.02 mV se desecharon. Los electrodos útiles se guardaron cortocircuitados en recipientes opacos, en una disolución de NaCl saturada con ClAg. Previamente a las medidas, se comparaban de nuevo y los que superaban la diferencia de potencial antes señalada se desechaban.

Es conocido de antiguo, que los electrodos se deterioran con el tiempo de trabajo, como ya fue indicado por MacInnes y Parker en 1915⁴. Los diferentes métodos de construcción de electrodos parece que tienen efectos de envejecimiento parecidos, aunque diferentes autores tienen opiniones diversas. En lo que todos están de acuerdo, y se muestra empíricamente, es que el número de horas de trabajo perjudica su reproducibilidad. No obstante, en muchos casos, si se dejan varios días sin utilizar, las diferencias de potencial entre ellos vuelven a decrecer, como ya observaron Covington y Prue⁵.

1.4. Electrodos de vidrio reversibles a los iones sodio.

El electrodo de vidrio fue uno comercial (Metrohm, modelo 6.0501.100) selectivo a las cationes sodio. El potencial para una membrana selectiva viene dado por la ecuación de Nikolsky-Eisenman⁶:

$$E_m = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}^\alpha + K_{H^+,Na^+} \cdot a_{Na^+}^\alpha}{a_{H^+}^\beta + K_{H^+,Na^+} \cdot a_{Na^+}^\beta}$$

donde α y β indican las disoluciones externas e internas del electrodo y K_{H^+,Na^+} el coeficiente de selectividad. Los iones conductores, en este caso el Na^+ , participan de los equilibrios en las interfaces disolución / vidrio hidratado. El grado de selectividad entre estas especies está controlado por K_{H^+,Na^+} y, dependiendo de su valor, hace que el intercambio entre las fases esté dominado por los H^+ o por Na^+ .

Una circunstancia a tener presente en estos electrodos es el potencial de asimetría. La causa de ésta surge como consecuencia de las diferencias de composición de la superficie interior y exterior de la membrana, especialmente de las diferencias en contenido álcali, lo que genera una diferente adsorción de agua. La diferencia entre los potenciales generados en las dos superficies de la membrana de vidrio en idénticas condiciones se designa como potencial de asimetría. Los potenciales de asimetría oscilan en un rango de cero a ± 10 mV⁷.

Una célula formada por:



en la que los electrodos de Ag/AgCl estén contrastados, puede servir para medir el potencial de asimetría para un electrodo. Otro método es el de Covington y Prue⁵ que utilizaron dos electrodos de vidrio para determinarlo.

1.5. Sistema de medida

Los electrodos, con cables apantallados, se conectaron a un electrómetro Keithley 614 con una resolución de ± 0.01 mV y una impedancia de entrada de $5 \cdot 10^{13}$ Ω . Éste fue colocado en una jaula de Faraday conectada a tierra. El electrómetro se comprobó periódicamente con una pila Weston (Tinsley, tipo 1268 H), cuyo potencial a 25 °C es de 1.018410 V.

2. Ecuaciones.

2.1. Relación de los números de transporte con la concentración de electrolito y con la naturaleza del disolvente.

El número de transporte de un ión positivo, catión, en disolución se define como la fracción de corriente que transporta:

$$t_+ = \frac{I_+}{I_-} = \frac{n_+ \cdot e \cdot Z_+ \cdot v_+}{n_+ \cdot e \cdot Z_+ \cdot (v_+ + v_-)} \quad (1)$$

de manera que:

$$t_+ = \frac{v_+}{v_+ + v_-} \quad (2)$$

$$t_+ + t_- = 1 \quad (3)$$

El número de transporte de un ión dado depende de diversos factores: disolvente, temperatura, concentración y del contra-ión. En disoluciones muy diluidas de electrolitos fuertes y manteniendo constante todas las variables excepto la concentración, la expresión matemática que los relaciona empíricamente es:

$$t_i = t_i^0 - A \cdot \sqrt{c} \quad (i = +, -) \quad (4)$$

donde t_i^0 es el número de transporte a dilución infinita y A una constante.

La teoría de Debye-Hückel-Onsager para un electrolito 1-1 predice la siguiente relación ⁸:

$$t_i = t_i^0 + (t_i^0 - 1/2) \cdot \left(\frac{82.50 \cdot z^{3/2}}{\Lambda \cdot \eta \cdot (\epsilon \cdot T \cdot \rho)^{1/2}} \right) \cdot \sqrt{c} \quad (5)$$

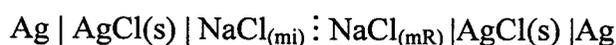
en la que Λ es la conductividad del electrolito, y η , ϵ y ρ son respectivamente la viscosidad, la constante dieléctrica y la densidad del disolvente. Si $c \rightarrow 0$ y $\Lambda \rightarrow \Lambda_0$, entonces:

$$\left(\frac{dt_i}{d\sqrt{c}} \right)_{c \rightarrow 0} = \left(t_i^0 - \frac{1}{2} \right) \cdot \left(\frac{82.50 \cdot z^{3/2}}{\Lambda_0 \cdot \eta \cdot (\epsilon \cdot T \cdot \rho)^{1/2}} \right) \quad (6)$$

por lo que si $t_i^0 > 0.5$, t_i aumenta con la concentración de electrolito y si $t_i^0 < 0$, t_i disminuye.

2.2. Cálculo del número de transporte de un electrolito a dilución infinita a partir de medidas de fuerza electromotriz.

Una aplicación de las células de concentración con transporte es la determinación de números de transporte a partir de medidas de fem. En este caso hemos usado una célula de concentración con transporte, reversible al anión, en un disolvente formado por una mezcla de DMF y agua, de la forma:



con una fuerza electromotriz, que expresada en forma diferencial:

$$dE_t = -2 t_+ 2.303(RT/F) d(\log(m\gamma_{\pm})) \quad (7)$$

en la que E_t es la fuerza electromotriz de la pila que depende de la molalidad del electrolito m_i y del coeficiente de actividad iónico medio γ_{\pm} . T es la temperatura en grados Kelvin, F la constante de Faraday y R la constante de los gases perfectos.

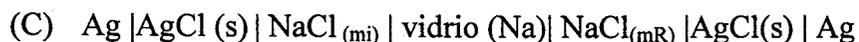
La ecuación (7) se puede modificar de la forma:

$$t_+ = -\frac{F}{2 \times 2.303 \cdot RT} \left(\frac{dE_t}{d \log(m\gamma_{\pm})} \right) \quad (8)$$

si se construyen las células químicas:



y se resta la fuerza electromotriz de la célula A de la célula B, se obtiene la fem correspondiente a la célula de concentración en el electrolito sin transporte (C):



cuya fuerza electromotriz en forma diferencial viene dada por la ecuación:

$$dE = -2 \cdot \left(\frac{2.303RT}{F} \right) \cdot (d(\log(m\gamma_{\pm}))) \quad (9)$$

que combinada con la (8), proporciona la ecuación:

$$t_+ = \left(\frac{dE_t}{dE} \right) \quad (10)$$

experimentalmente se conocen los pares de valores E_t y E para las diferentes concentraciones de NaCl en las diferentes mezclas de DMF + H₂O. Se puede correlacionar E_t con E mediante un polinomio por el método de mínimos cuadrados, y obtener una expresión de la forma:

$$E_t(n) = a \cdot E^n + b \cdot E^{n-1} + \dots + d \quad (11)$$

cuyo grado se escogerá teniendo en cuenta el polinomio con desviación estándar mínima en el ajuste.

A partir de la ecuación (10), se obtienen los números de transporte correspondientes a cada concentración de NaCl. Para determinar el número de transporte a dilución infinita se pueden seguir dos caminos. El primero consiste en determinar el valor de la constante A y t_i^0 mediante una regresión lineal de mínimos cuadrados de la ecuación (4). El segundo método, propuesto por Longworth⁹, y aplicable a un electrolito 1:1, determina el número de transporte a dilución infinita, mediante la expresión:

$$t_i^0 = (t_i \cdot \Lambda^1 + B \cdot \sqrt{c}) / (\Lambda^1 + 2 \cdot B \cdot \sqrt{c}) \quad (12)$$

en la que A y B son los parámetros de Onsager para el disolvente y Λ^1 es la conductividad equivalente del electrolito a la concentración ensayada, y obtenida de la ecuación:

$$\Lambda^1 = \Lambda^0 - (A \cdot \Lambda^0 + 2 \cdot B) \cdot \sqrt{c} \quad (13)$$

donde los parámetros A y B tienen el mismo significado que en la ec. (12), y Λ^0 representa la conductividad equivalente a dilución infinita. De acuerdo con la ecuación (12), el número de transporte a dilución infinita dependerá de la conductividad y de la concentración del electrolito. Sin embargo, su valor debería ser independiente de ellos. Es por esto que se representa t_i^0 frente a c, y se ajusta la ecuación:

$$t_i^0 = t_i^{0*} + a \cdot c + b \cdot c^2 \quad (14)$$

en la que t_i^{0*} , a y b son parámetros ajustables. El valor que se obtiene de t_i^{0*} , es el que se toma como el correspondiente al número de transporte a dilución infinita.

2.3. Productos de Walden.

La ley de Stokes relaciona la velocidad v de una esfera de radio r que se mueve a través de un medio de viscosidad η , con la fuerza: $\vec{F} = 6 \pi \eta r \vec{v}_s$. Si se trata de un ión moviéndose a través de un disolvente continuo, bajo un campo eléctrico de intensidad X, la fuerza de interacción entre el campo y el ión viene dada por $\vec{F} = |z_i| e \vec{X}$. El movimiento del ión se supone con velocidad constante, lo que indica que la resultante de fuerzas que actúa sobre él es nula. Teniendo en cuenta la relación existente entre la movilidad y la velocidad de un ión: $\vec{v}_i = \vec{X} u_i^0$, y que la dependencia de la conductividad y la movilidad viene dada por la expresión $\Lambda_i^0 = |z_i| u_i^0 F$, en la que F es la constante de Faraday, al igualar el módulo de las dos fuerzas, se llega a la expresión:

$$\Lambda_i^0 \eta = \frac{z_i^2 F^2}{6\pi N_A} \left(\frac{1}{r_s} \right) (\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{p}) \quad (15)$$

en la que N_A es el número de Avogadro y r_s el radio de Stokes, que nos proporciona una idea del radio de la esfera solvatación del ión. Para un ión dado, el primer término, llamado producto de Walden, debería ser constante. Sin embargo, esto no sucede así y son precisamente las modificaciones de su valor lo que nos dan una idea de la interacción ión-disolvente. Así por ejemplo, mientras su valor para el K^+ en agua y a 25 °C es de 0.654, en DMF es 0.245. En el caso del Cl^- , alcanza un valor de 0.680 en agua y de 0.439 en DMF¹⁰, lo que indica radios de Stokes muy superiores en la DMF. Cuando el disolvente es una mezcla acuosa, se utiliza el producto de Walden normalizado, cuya expresión corresponde a: $R = (\Lambda\eta)/(\Lambda\eta)_0$, donde el subíndice 0 representa los correspondientes valores en agua.

3. Resultados.

3.1. Comprobación del método experimental.

Para comprobar la precisión del método, se determinó el número de transporte del cation sodio a dilución infinita en una disolución de cloruro sódico en agua a 25 °C. Los valores de la densidad¹¹, la constante dieléctrica¹² y la viscosidad¹³ para el disolvente están recogidos en la tabla 1. En la tabla 2, se muestran las concentraciones del NaCl en dos escalas, molalidad y molaridad, y las fuerzas electromotrices sin y con transporte de las pilas preparadas. Los valores de las molaridades (columna 2) se obtuvieron conociendo la relación entre la molaridad y la molalidad ($c = 3.2 \times 10^{-5} + 0.9953 \cdot m$) en disoluciones acuosas de cloruro sódico para concentraciones menores de 0.1 m¹⁴.

Ajustando los valores de E_t a los de E , en voltios, para las diferentes concentraciones del NaCl, se obtiene la expresión:

$$E_t = (3.5 \cdot 10^{-5} \pm 3 \cdot 10^{-5}) + (0.383 \pm 0.010) \cdot E + (0.02 \pm 0.03) \cdot E^2.$$

teniendo en cuenta la ecuación (10), se deriva la expresión precedente respecto a la variable E y se obtiene el correspondiente t_{Na^+} :

$$t_{Na^+} = (0.383 \pm 0.010) + 2(0.02 \pm 0.03) \cdot E$$

Los valores obtenidos para t_{Na^+} se recogen en la tabla 2, que ajustados frente a la concentración, mediante un polinomio de segundo grado, permite calcular el número de transporte del sodio a dilución infinita. El valor obtenido fue (0.390 ± 3.10^{-4}) .

Aplicando el método de Longworth, calculamos las conductividades de los diferentes electrolitos en los distintos medios a partir de la ecuación (13); siendo los valores de las parámetros de Onsager: $A = 0.2289$, $B = 30.3$ y $\Lambda_{\text{NaCl}}^0 = 126.39 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ a 25°C . A partir de la ecuación (12) determinamos los $t_{\text{Na}^+}^0$ para cada concentración. Al ajustar estos valores frente a la concentración, la ecuación (14) toma la forma:

$$t_{\text{Na}^+}^0 = (0.392 \pm 6.10^{-5}) + (0.106 \pm 3.10^{-3})c - (6.10^{-2} \pm 3.10^{-2})c^2$$

siendo el número de transporte a dilución infinita para el catión sodio 0.392.

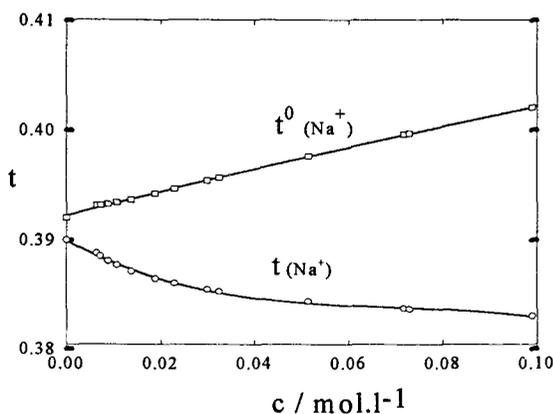


Figura 1. Valores correspondientes a t_i^0 y t_i para el Na^+ , en disoluciones acuosas de NaCl.

El valor admitido para el número de transporte del ión sodio, en el cloruro de sodio, a dilución infinita en agua y a 25°C , es $0.396^{9,15,16}$. La diferencia es de un 1 %. En la figura 1 se representan los números de transporte frente a la concentración de NaCl, obtenidos por los dos métodos. La diferencia básica es que mientras t_{Na^+} decrece con la concentración, los valores de $t_{\text{Na}^+}^0$ crecen con ella. Este hecho es característico de electrolitos como LiCl, NaCl y KCl en agua como ya puso de manifiesto Longworth⁹. Por otra parte la diferencia entre los valores obtenidos por los dos métodos difieren en un 0.5 %.

3.2. Cálculo de números de transporte del catión sodio en mezclas acuosas de DMF.

La tabla 2 recoge los valores de la densidad, viscosidad, constante dieléctrica y parámetros de Onsager para los disolventes utilizados. En la tabla 3, figuran los valores experimentales. Las concentraciones en escala molar (columna 2) fueron obtenidas a partir de la molalidad y la densidad de disoluciones de cloruro sódico, en el rango de 0 - 0.01 molal, en las distintas mezclas de DMF + H₂O. Se realizó un ajuste de primer grado de la densidad de la disolución frente a la molalidad de cloruro de sodio m. Los resultados obtenidos se exponen a continuación:

$$\text{DMF-7.5 \% : } \rho = 0.99632 + 0.0468 m$$

$$\text{DMF-15 \% : } \rho = 0.99623 + 0.0407 m$$

$$\text{DMF-30 \% : } \rho = 0.99693 + 0.0401 m$$

$$\text{DMF-45 \% : } \rho = 0.99680 + 0.0389 m$$

donde ρ viene expresada en g.cm⁻³ y m en mol.kg⁻¹.

Análogamente al caso anterior con la ecuación (11), se ajustó E_t de cada concentración frente a su E. En la tabla 6 se muestran los coeficientes del ajuste de la fem de la pila con transporte frente a la correspondiente fem sin transporte. Se indican también los errores que afectan a cada coeficiente y la desviación estándar del ajuste. Ésta se mantuvo siempre por debajo de 2.4x10⁻⁴ v.

Mediante la ecuación (10), se determinaron los números de transporte del catión Na⁺ para cada concentración de electrolito en las diferentes mezclas (tabla 6). En la figura 2 se representan los t_{Na+} frente a la concentración de NaCl para las distintas mezclas DMF + H₂O. Como se puede observar, los t_{Na+} disminuyen con la concentración, tal como predice la ecuación (6). Para valores de la concentración comprendidos entre 5.10⁻² y 10⁻¹ M, la variación es inferior a una centésima en el número de transporte. Al aumentar la composición de DMF en el medio, aumentan los valores de los números de transporte para cada concentración, y los valores a dilución infinita son consecuencia de esta tendencia.

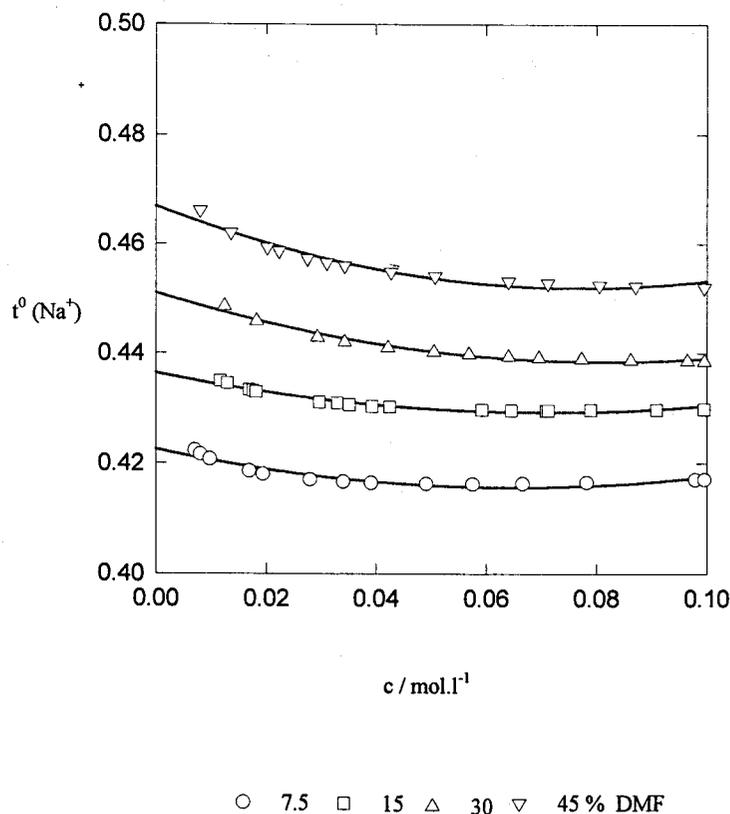


Figura 2. Representación del número de transporte del catión Na^+ , de disoluciones de NaCl en mezclas $\text{DMF} + \text{H}_2\text{O}$.

Siguiendo el método de Longworth se calcularon los $t_{\text{Na}^+}^{0'}$ (columna 6) para cada concentración, de forma análoga a como lo hicimos en el apartado anterior. En la tabla 7 se encuentran los coeficientes de la ecuación (14), así como las desviaciones estándar del ajuste, para los números de transporte del catión sodio, en las diferentes mezclas. La mayor desviación estándar es de $9 \cdot 10^{-4}$, que corresponde a la $x_{\text{DMF}} = 0.1678$.

Los números de transporte a dilución infinita obtenidos por este método para el catión sodio, se recogen en la tabla siguiente:

x_{DMF}	0.0	0.0196	0.0417	0.0955	0.1678
$t^0(\text{Na}^+)$	0.392	0.423	0.436	0.451	0.467

lo que indica que en regiones ricas en agua, el número de transporte a dilución infinita del catión sodio crece con el porcentaje de DMF. Este efecto es también observado con otros codisolventes apróticos dipolares, tales como el DMSO y el AN ¹⁷.

Si se emplea la ecuación :

$$t_i = t_i^0 - a\sqrt{c} \quad (16)$$

en la que t_i^0 y a son parámetros ajustables, los valores obtenidos para los t^0 (Na^+) en las cuatro mezclas estudiadas son: 0.423, 0.438, 0.453 y 0.470, respectivamente, con una incertidumbre de $\pm 10^{-3}$. La mayor diferencia con los calculados por el método Longworth se alcanza para la mezcla de $x_{\text{DMF}} = 0.1678$; sin embargo, en ningún caso la diferencia entre ambos métodos supera el 1 %.

3.3. Determinación del número de transporte a dilución infinita para los iones: Li^+ , Na^+ , K^+ , Ph_4P^+ , Me_4N^+ , Bu_4N^+ , Cl^- , Br^- , I^- y Ph_4B^- , en mezclas acuosas de DMF.

Conocidos los números de transporte a dilución infinita para los iones Na^+ y Cl^- en las diferentes mezclas y la conductividad molar dilución infinita para cada sal, teniendo en cuenta la relación:

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (17)$$

se pueden determinar las contribuciones iónicas. A su vez, calcularemos los números de transporte a dilución infinita de cada ión, empleando las relaciones:

$$t_+^0 = \frac{\lambda_+^0}{\Lambda^0} \quad \text{y} \quad t_-^0 = \frac{\lambda_-^0}{\Lambda^0} \quad (18)$$

En la tabla 4 se recogen los valores de Λ^0 de cada electrolito, λ_-^0 , λ_+^0 y t_i^0 de los diferentes aniones y cationes en cada una de las mezclas. Se observa que el número de transporte de los cationes Na^+ , K^+ , Ph_4P^+ , Me_4N^+ y Bu_4N^+ crecen con el porcentaje de DMF en las mezclas ricas en agua, mientras que el Li^+ tiene una conducta irregular, alcanzando un mínimo para una $x_{\text{DMF}} = 0.0196$. Para Cl^- , Br^- y I^- el número de transporte disminuye, a excepción del BPh_4^- que muestra un mínimo a $x_{\text{DMF}} = 0.0417$.

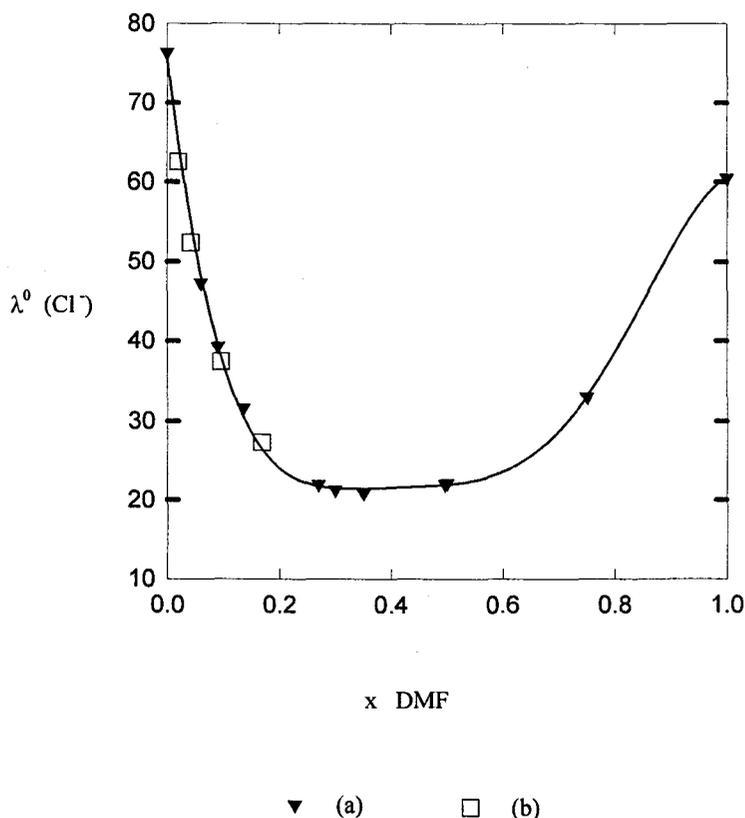


Figura 3. Representación de $\lambda^0 (\text{Cl}^-)$ en mezclas de DMF- H_2O a dilución infinita: (a) obtenidos en la bibliografía y (b) determinados en este trabajo.

En la gráfica 3 se representa $\lambda^0 (\text{Cl}^-)$ para las diferentes fracciones molares de DMF. Los datos obtenidos en nuestras mezclas son combinados con los obtenidos por Chittleborough y cols.¹⁸ Los valores están de acuerdo con los reseñados por estos autores. En la región rica en agua se produce un descenso bastante acusado de conductividad molar del cloruro a dilución infinita, según va creciendo el porcentaje de DMF.

3.4. Productos de Walden.

En la gráfica 4 (los datos están recogidos en la tabla 8) se representan los productos de Walden normalizados, $R = (\Lambda\eta)/(\Lambda\eta)_0$, para diferentes iones en las distintas mezclas acuosas de DMF estudiadas. Los R de los cationes aumentan con el porcentaje de DMF, a excepción del Li^+ que muestra una conducta irregular. Por el contrario, en los aniones, los valores de R disminuyen, con la excepción del Ph_4B^- que inicialmente disminuye hasta alcanzar un mínimo de $R = 0.80$ para un $x_{\text{DMF}} = 0.0417$ y aumenta después con el incremento de DMF.

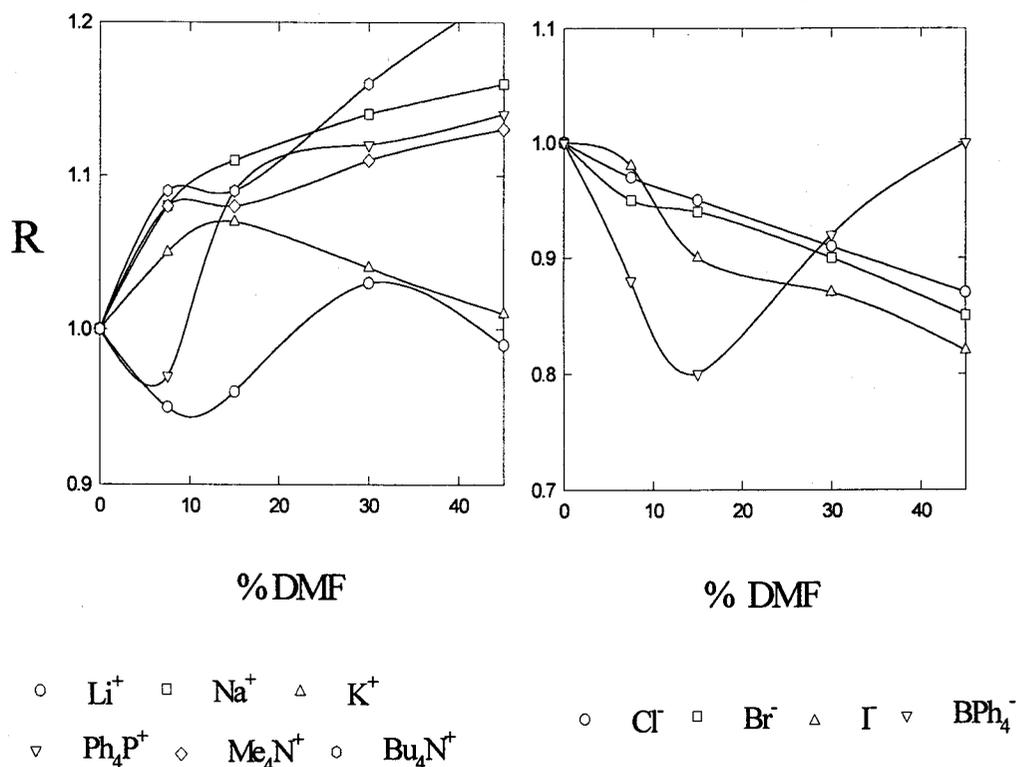


Figura 4. Representación de $R=(\lambda\eta)/(\lambda\eta)_0$, productos de Walden normalizados en mezclas DMF- H_2O , para cationes y aniones.

Estos resultados concuerdan con los R medidos para los mismos iones en mezclas acuosas de otros disolventes apróticos dipolares, tales como el DMSO¹⁹. En regiones ricas en agua de estas disoluciones, los valores de R para los cationes Na^+ y K^+ crecen para fracciones molares de DMSO menores de 0.15; mientras que los correspondientes a los aniones Cl^- , Br^- y I^- disminuyen hasta fracciones molares de DMSO de 0.2. En el anión Ph_4B^- disminuye el valor de R por debajo de 1, hasta alcanzar un mínimo en torno a una fracción molar de 0.05 en DMSO, y posteriormente crece.

Capítulo III

Es conocido que en regiones ricas en agua, los valores de R para los cationes Na^+ y K^+ crecen en mezclas de agua con codisolventes apróticos y anfipróticos, mientras que los correspondientes a los aniones decrecen con disolventes apróticos y aumentan con los anfipróticos ²⁰. Los valores de R son mayores o menores de 1, si el codisolvente aumenta o reduce la estructura del agua.

TABLAS

Tabla 1.

x_{DMF}	0.0	0.0196	0.0417	0.0955	0.1678
ρ (g.cm ³)	0.997045	0.99632	0.99623	0.99693	0.99680
ϵ^a	78.55	77.22	75.72	72.20	67.18
η^b (poise)	0.00894	0.01058	0.01234	0.01665	0.02171
A	0.2289	0.2348	0.2418	0.2597	0.2894
B	60.60	51.39	44.49	33.77	26.85

A y B corresponden a los parámetros de Fuoss-Onsager

^a Datos interpolados de la ref. 12.

^b Datos interpolados de la ref. 13.

Tabla 2

NaCl en H₂O

$10^2.m$ mol/kg	$10^2.c$ mol/l	E mV	E_t mV	T_+	T_+^0
0.6374	0.6376	132.97	51.15	0.389	0.393
0.7166	0.7164	127.17	49.10	0.388	0.393
0.8813	0.8803	116.99	45.38	0.388	0.393
1.0658	1.0640	108.31	41.20	0.388	0.393
1.3726	1.3693	94.98	37.38	0.387	0.393
1.8862	1.8806	79.67	30.15	0.386	0.394
2.3068	2.2991	69.75	26.12	0.386	0.394
3.0111	3.0002	56.80	22.22	0.385	0.395
3.2656	3.2534	52.74	20.56	0.385	0.395
5.1679	5.1468	31.32	12.29	0.384	0.397
7.2008	7.1702	16.14	5.79	0.384	0.399
7.3213	7.2901	14.72	5.71	0.386	0.399
9.9380	9.8945	0.25	0.23	0.386	0.402

Tabla 3

NaCl (DMF 7.5 %)

$10^2.m$ mol/kg	$10^2.c$ mol/l	E mV	E_t mV	T_+	T_+^0
0.7057	0.7030	126.78	51.98	0.419	0.422
0.8038	0.8008	120.19	48.99	0.418	0.421
0.9784	0.9747	111.12	45.17	0.417	0.421
1.6908	1.6842	84.85	34.08	0.413	0.419
1.9398	1.9322	77.51	31.18	0.412	0.418
2.8029	2.7917	60.35	24.15	0.409	0.417
3.4136	3.3997	50.86	20.60	0.408	0.417
3.9226	3.9064	44.29	18.00	0.407	0.416
4.9260	4.9051	33.83	13.72	0.406	0.416
5.7697	5.7447	26.30	10.48	0.405	0.416
6.6865	6.6568	19.21	7.37	0.404	0.416
7.8558	7.8198	11.89	4.10	0.403	0.416
9.8308	9.7836	1.05	0.20	0.401	0.417
10.000	9.9518	0.00	0.00	0.401	0.417

NaCl (DMF 15%)

$10^2.m$ mol/kg	$10^2.c$ mol/l	E mV	E_t mV	T_+	T_+^0
1.1664	1.1617	102.27	43.37	0.431	0.435
1.2957	1.2905	97.80	40.73	0.430	0.434
1.6921	1.6852	85.16	35.55	0.429	0.433
1.7586	1.7514	83.26	34.94	0.428	0.433
1.8140	1.8066	81.13	34.16	0.428	0.433
2.9714	2.9585	57.26	23.81	0.425	0.431
3.3037	3.2892	53.34	21.73	0.424	0.431
3.5242	3.5087	49.31	20.73	0.423	0.430
3.9415	3.9238	43.93	18.48	0.422	0.430
4.2624	4.2430	40.69	16.97	0.422	0.430
5.9426	5.9138	24.88	10.00	0.420	0.429
6.4868	6.4548	20.25	7.90	0.419	0.429
7.1225	7.0866	15.93	6.34	0.418	0.429
7.1605	7.1243	15.91	6.22	0.418	0.429
7.9351	7.8938	11.55	4.50	0.418	0.429
9.1355	9.0862	4.42	1.56	0.417	0.430
10.000	9.9446	0.00	0.00	0.416	0.430

NaCl (DMF 30 %)

$10^2.m$ mol/kg	$10^2.c$ mol/l	E mV	E_t mV	T_+	T_+^0
1.2392	1.2352	98.78	42.97	0.445	0.448
1.8243	1.8182	80.28	34.89	0.442	0.446
2.9383	2.9279	57.71	24.83	0.437	0.443
3.4395	3.4271	50.45	21.70	0.436	0.442
4.2295	4.2136	40.42	17.50	0.434	0.441
5.0664	5.0466	31.99	13.67	0.432	0.440
5.7021	5.6791	26.75	11.53	0.431	0.440
6.4292	6.4025	20.55	8.90	0.430	0.439
6.9878	6.9580	16.73	7.01	0.429	0.439
7.7652	7.7310	11.93	5.04	0.428	0.439
8.6558	8.6163	7.06	3.04	0.427	0.439
9.6890	9.6429	1.73	0.82	0.426	0.438
10.000	9.9519	0.00	0.00	0.426	0.438

NaCl (DMF 45 %)

$10^2.m$ mol/kg	$10^2.c$ mol/l	E mV	E_t mV	T_+	T_+^0
0.8015	0.7989	120.31	54.48	0.464	0.466
1.3587	1.3541	94.70	42.51	0.460	0.462
2.0189	2.0118	76.06	34.59	0.456	0.459
2.2304	2.2225	71.16	31.58	0.455	0.458
2.7512	2.7412	60.92	27.43	0.453	0.457
3.1060	3.0945	55.17	24.75	0.452	0.457
3.4381	3.4251	50.28	22.04	0.451	0.456
4.2856	4.2687	40.03	17.86	0.449	0.455
5.0825	5.0617	32.12	14.23	0.447	0.454
6.4325	6.4046	20.87	9.13	0.445	0.453
7.1504	7.1184	16.01	7.24	0.444	0.453
8.0890	8.0513	10.17	4.61	0.443	0.452
8.7450	8.7031	6.53	2.77	0.442	0.452
10.000	9.9497	0.00	0.00	0.441	0.452

Tabla 4. Conductividades molares, números de transporte y conductividades molares iónicas a dilución infinita para diversos electrolitos en mezclas DMF + H₂O a 25 °C.

DMF 7.5 %

Electrolito	Λ^{0a}	t_-^0	t_+^0	λ_-^{0a}	λ_+^{0a}
LiCl	93.64	0.668	0.332	62.53	31.11
NaCl	108.37	0.577	0.423	62.53	45.84
KCl	127.65	0.490	0.510	62.53	65.12
NaBr	108.92	0.579	0.421	63.08	45.84
KBr	128.24	0.492	0.508	63.08	65.12
KI	129.02	0.495	0.505	63.90	65.12
Ph ₄ PCl	79.32	0.788	0.212	62.53	16.79
NaBPh ₄	60.56	0.243	0.757	14.72	45.84
Me ₄ NBr	104.46	0.604	0.396	63.08	41.38
Bu ₄ NBr	81.13	0.778	0.222	63.08	18.05

^a S.cm².mol⁻¹

DMF 15 %

Electrolito	Λ^{0a}	t_-^0	t_+^0	λ_-^{0a}	λ_+^{0a}
LiCl	79.18	0.662	0.338	52.39	26.79
NaCl	92.89	0.564	0.436	52.39	40.50
KCl	109.39	0.479	0.521	52.39	57.00
NaBr	93.52	0.567	0.433	53.02	40.50
KBr	110.10	0.482	0.518	53.02	57.08
KI	107.15	0.468	0.532	50.15	57.00
Ph ₄ PCl	68.56	0.764	0.236	52.39	16.17
NaBPh ₄	52.09	0.222	0.778	11.59	40.50
Me ₄ NBr	88.30	0.600	0.400	53.02	35.28
Bu ₄ NBr	68.47	0.774	0.226	53.02	15.45

^a S.cm².mol⁻¹

DMF 30 %

Electrolito	Λ^{0a}	t_-^0	t_+^0	λ_-^{0a}	λ_+^{0a}
LiCl	58.92	0.635	0.365	37.43	21.49
NaCl	68.18	0.549	0.451	37.43	30.75
KCl	78.61	0.476	0.524	37.43	41.18
NaBr	68.49	0.551	0.449	37.74	30.75
KBr	78.99	0.479	0.521	37.81	41.18
KI	77.08	0.466	0.534	35.90	41.18
Ph ₄ PCl	49.70	0.753	0.247	37.43	12.27
NaBPh ₄	40.62	0.243	0.757	9.87	30.75
Me ₄ NBr	64.51	0.585	0.415	37.74	26.77
Bu ₄ NBr	49.60	0.761	0.239	37.74	11.86

^a S.cm².mol⁻¹

DMF 45 %

Electrolito	Λ^{0a}	t_-^0	t_+^0	λ_-^{0a}	λ_+^{0a}
LiCl	43.16	0.633	0.367	27.33	15.83
NaCl	51.28	0.533	0.467	27.33	23.95
KCl	58.06	0.471	0.529	27.33	30.73
NaBr	51.32	0.533	0.467	27.37	23.95
KBr	58.13	0.471	0.529	27.40	30.73
KI	56.81	0.459	0.541	26.08	30.73
Ph ₄ PCl	36.93	0.740	0.260	27.33	9.6
NaBPh ₄	32.15	0.255	0.745	8.2	23.95
Me ₄ NBr	48.24	0.567	0.433	27.37	20.87
Bu ₄ NBr	37.18	0.736	0.264	27.37	9.81

^a S.cm².mol⁻¹

Tabla 5. Conductividades molares, números de transporte y conductividades molares iónicas a dilución infinita para diversos electrolitos en H₂O a 25 °C.

Electrolito	Λ^{0a}	λ_{-}^{0a}	λ_{+}^{0a}	t_{-}^0	t_{+}^0
ClLi	114.97	76.31	38.66	0.664	0.336
ClNa	126.39	76.31	50.08	0.604	0.396
ClK	149.79	76.31	73.48	0.509	0.491
BrNa	128.18	78.10	50.08	0.609	0.391
BrK	151.58	78.10	73.48	0.515	0.485
IK	150.28	76.80	73.48	0.511	0.489
Ph ₄ PCl(*)	96.66	76.31	20.35	0.789	0.211
NaBPh ₄ (**)	69.90	19.82	50.08	0.284	0.716
Me ₄ NBr	123.00	78.10	44.90	0.635	0.365
Bu ₄ NBr	97.60	78.10	19.50	0.800	0.200

^a S.cm².mol⁻¹.

Datos tomados de *Handbook of Chemistry and Physics*, 71ST edición, 1990-1991, CRC Press, USA, a excepción de: (*) M. Perie, J. Perie y Chemla, *Electrochim. Acta*, 19, 753 (1974); (**) J.F. Skinner and R.M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, 68, 1882 (1964).

Tabla 6. Coeficientes correspondientes a la ecuación (11) y desviación estándar del ajuste

x _{DMF}	0.0196	0.0417	0.0955	0.1678
a	-2.02.10 ⁻⁴ ± 1.4.10 ⁻⁴	-2.70.10 ⁻⁴ ± 1.5.10 ⁻⁴	1.12.10 ⁻⁵ ± 5.0.10 ⁻⁵	-7.7.10 ⁻⁶ ± 1.4.10 ⁻⁴
b	0.401 ± 5.7.10 ⁻³	0.416 ± 7.0.10 ⁻³	0.426 ± 2.8.10 ⁻³	0.441 ± 6.00.10 ⁻³
c	0.071 ± 4.4.10 ⁻²	0.074 ± 7.1.10 ⁻²	0.094 ± 3.0.10 ⁻²	0.095 ± 5.0.10 ⁻²
σ(s)	2.2.10 ⁻⁴	2.4.10 ⁻⁴	8.0.10 ⁻⁵	2.1.10 ⁻⁴

Tabla 7. Coeficientes correspondientes a la ecuación a la ecuación (14) y desviación estándar del ajuste

X_{DMF}	0.0196	0.0417	0.0955	0.1678
T_+^0	0.423 ± 5.10^{-4}	0.436 ± 4.10^{-4}	0.451 ± 7.10^{-4}	0.467 ± 9.10^{-4}
a	-0.215	-0.202	-0.308	-0.387
b	1.65	1.42	1.87	2.50
$\sigma(s)$	7.10^{-4}	4.10^{-4}	$5.1.10^{-4}$	$9.0.10^{-4}$

Tabla 8. Productos de Walden normalizados: $R \equiv (\lambda\eta)_0 / (\lambda\eta)_w$

% DMF	7.5	15	30	45
Li^+	0.95	0.96	1.03	0.99
Na^+	1.08	1.11	1.14	1.16
K^+	1.05	1.07	1.04	1.01
PF_4^+	0.97	1.09	1.12	1.14
NMt_4^+	1.08	1.08	1.11	1.13
NBt_4^+	1.09	1.09	1.13	1.22
Cl^-	0.97	0.95	0.91	0.87
Br^-	0.95	0.94	0.90	0.85
I^-	0.98	0.90	0.87	0.82
BF_4^-	0.88	0.80	0.92	1.00

Referencias

- ¹ F. King and M. Spiro, *J. Solution Chem.*, **12**, 65 (1983).
- ² M.A. Estes, L. Fernández-Mérida, F. Hernández-Luis y O.M. González, *J. Electroanal. Chem.*, **255**, 71 (1988).
- ³ G.J. Janz, *Reference Electrodes, Theory and Practice*, editado por D.J.G. Ives y G.J. Janz, Academic Press, 1961, Londres, cap. 4.
- ⁴ Ref.3, pag 213.
- ⁵ A.K. Covington and J.E. Prue, *J. Chem. Soc.*, 3696 (1955).
- ⁶ A.J. Bard y L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley, New York, 1980.
- ⁷ R.G. Bates, Ref. 3, cap. 5.
- ⁸ A.L. Horvath, *Handbook of Aqueous Electrolyte Solutions. Physical Properties, Estimation and Correlation Methods*, Ellis Horwood, Chichester, 1985, p. 239.
- ⁹ L.G. Longworth, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2741 (1932).
- ¹⁰ M. Spiro, *Physical Chemistry of Organic Solvent Systems*, Plenum Press, Londres, 1973, cap. 5.
- ¹¹ E. García-Pañeda, C. Yanes, J.J. Calvente y A. Maestre, *J. Chem. Soc Faraday Trans.*, **90**, 575 (1994).
- ¹² S.K.Niazi, I. Jabeen y S.S. Shah, *J. Chem. Eng. Data*, **38**, 285 (1993).
- ¹³ N.C. Dey, G. Kumar, B.K. Saikia y I. Haque, *J. Solution Chem.*, **14**, 1 (1985).
- ¹⁴ J.-L. Fortier, A. Leduc y J.E. Desnoyers, *J. Solution Chem.*, **3**, 323 (1974).
- ¹⁵ *Handbook of Chemistry and Physics*, 71 edición, editor D.R. Lide, CRC Press., Florida (USA), 1991.
- ¹⁶ C.B.Monk, *Electrolytic Dissociation*, Academic Press, Londres 1961, cap.8.
- ¹⁷ M. Perie y J. Perie, *J. Solution Chem.*, **18**, 45 (1989).
- ¹⁸ G. Chittleborough, C. James y B. Steel, *J. Solution Chem.*, **17**, 1043 (1988).
- ¹⁹ G. Petrella, M. Petrella, M. Castagnolo, A. Dell'Atti y A. De Giglio, *J. Solution Chem.*, **10**, 129 (1981).
- ²⁰ G. Petrella y M. Petrella, *Electrochim. Acta*, **27**, 1733, 1982.

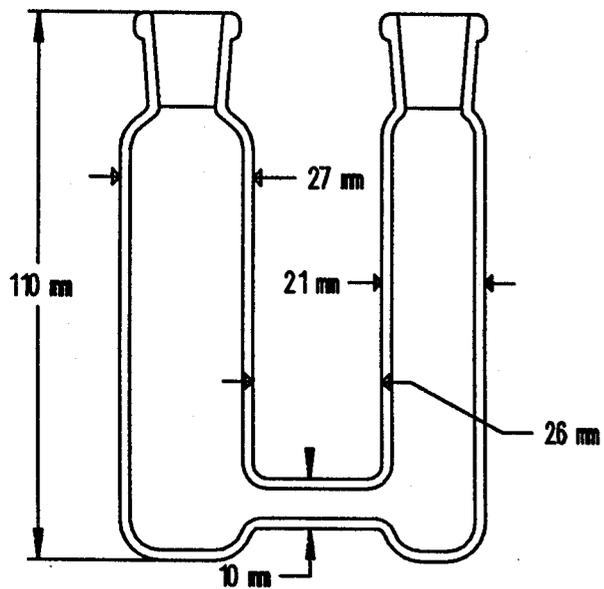


Figura 1

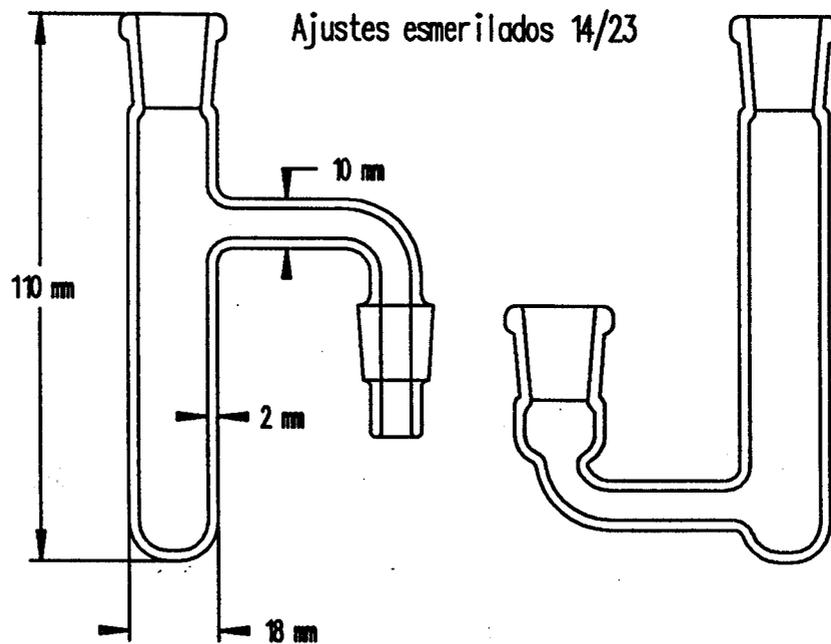


Figura 2

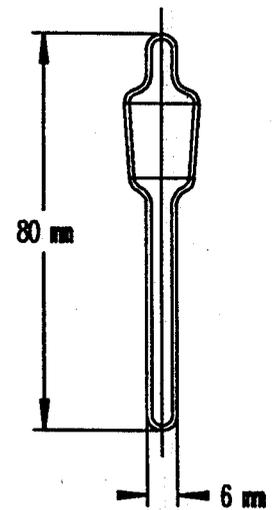


Figura 3

CAPÍTULO IV

CAPÍTULO IV

Coefficientes de Actividad

Introducción.

1. Coeficiente de actividad iónico medio.

2. Significado físico de los coeficientes de actividad.

3. Determinación del coeficiente de actividad de un electrolito por medidas de F.E.M.

4. Resultados.

4.1. Determinación de los coeficientes de actividad del NaCl en agua.

4.2. Determinación de los coeficientes de actividad de NaCl en mezclas de DMF + H₂O.

4.3. Cálculo de coeficientes de actividad de NaCl en mezclas de DMF + H₂O a partir de datos bibliográficos y comparación de resultados.

Introducción.

Se han medido los coeficientes de actividad iónicos medios del NaCl en mezclas de DMF + H₂O (0, 5, 7.5, 10, 15, 30 y 45% en peso de DMF) a 25°C. El rango de concentración del electrolito estaba comprendido entre 10⁻² y 10⁻¹ m para las mezclas de 0, 5 y 10 % de DMF y de 10⁻² a 1.5 m para el resto.

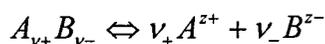
La técnica experimental utilizada se ha basado en medidas de fem. Se han utilizado electrodos selectivos de sodio y de Ag/AgCl. Los resultados han sido analizados mediante una ecuación extendida de Debye-Hückel.

Los resultados obtenidos se han ampliado con valores de la bibliografía para porcentajes de DMF del 25, 50, 75 y 90 % en peso de DMF, con el fin de disponer del γ_{\pm} (NaCl) en todo el rango de fracción molar.

1. Coeficiente de actividad iónico medio.

La definición de coeficientes de actividad es complicada en el caso de las disoluciones de electrolitos. La principal dificultad con los electrolitos es que aparecen especies cargadas y la disolución debe mantener la neutralidad eléctrica, por lo que no se puede variar la concentración de uno de los iones, sin modificar la de otro. Es por ello que no se pueden medir las actividades de los iones individuales. No obstante, se definen las actividades y los coeficientes de actividad de los iones, aunque no sea posible medirlos de manera experimental.

Sea un electrolito:



donde el número total de iones es: $\nu = \nu_+ + \nu_-$, y la condición de neutralidad eléctrica exige que $\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0$.

Se define la actividad del electrolito a , y la actividad iónica media a_{\pm} , de forma que: $a = a_{\pm}^{\nu} = a_{+}^{\nu_{+}} \cdot a_{-}^{\nu_{-}}$, es decir, la actividad iónica media es la media geométrica de las actividades de los iones individuales ¹.

Los coeficientes de actividad serán:

$$a = \gamma \cdot m; a_{+} = \gamma_{+} \cdot m_{+}; a_{-} = \gamma_{-} \cdot m_{-} \text{ y } a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm}$$

donde γ_{\pm} es el coeficiente de actividad iónico medio y m_{\pm} la molalidad iónica media. Por tanto:

$$a = a_{\pm}^{\nu} = \gamma_{\pm}^{\nu} m_{\pm}^{\nu} = (\gamma_{+}^{\nu_{+}} \cdot \gamma_{-}^{\nu_{-}}) \cdot (m_{+}^{\nu_{+}} \cdot m_{-}^{\nu_{-}}) \quad (1)$$

donde $\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_{+}^{\nu_{+}} \cdot \gamma_{-}^{\nu_{-}}$ y $m_{\pm}^{\nu} = m_{+}^{\nu_{+}} \cdot m_{-}^{\nu_{-}}$; con lo que el coeficiente de actividad iónico medio y la molalidad iónica media son las medias geométricas de los valores iónicos. El coeficiente de actividad iónico medio mide el grado de divergencia del comportamiento del electrolito respecto al que tendría en una disolución ideal ². Si m es la molalidad del electrolito: $m_{+} = \nu_{+} m$ y $m_{-} = \nu_{-} m$ se obtiene la expresión:

$$m_{\pm} = (\nu_{+}^{\nu_{+}} \cdot \nu_{-}^{\nu_{-}})^{\frac{1}{\nu}} \cdot m \quad (2)$$

que para un electrolito 1:1, que es el caso que nos ocupa, la molalidad iónica media coincide con la molalidad del electrolito.

2. Significado físico de los coeficientes de actividad.

En un sistema de partículas que no experimenten interacciones, el potencial químico de una especie iónica se expresa de la forma:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i \quad (3)$$

mientras que para un sistema real que posee interacciones entre sus partículas, el potencial químico vendrá dado por:

$$\mu_r = \mu_i^0 + RT \ln c_i + RT \ln \gamma_i \quad (4)$$

siendo la diferencia de potencial químico entre ambas una medida de la interacción iónica. Si se supone que los iones son cargas puntuales, la teoría de Debye-Hückel maneja

el sistema como un conjunto de interacciones culombianas³ y la variación del potencial químico será:

$$\mu_T - \mu_i = RT \ln \gamma_i = - \frac{N_A (Z_i e_0)^2}{2 \epsilon \chi^{-1}} \quad (5)$$

en la que ϵ es la constante dieléctrica del medio, considerado continuo, y χ^{-1} el radio de la nube iónica.

Teniendo presente que para un electrolito, el coeficiente de actividad iónico medio es la media geométrica de los coeficientes de actividad de los iones que lo componen y tomando logaritmos, se obtiene la expresión :

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{1}{\nu} (\nu_+ \ln \gamma_+ + \nu_- \ln \gamma_-) \quad (6)$$

si sustituimos el valor de los coeficientes de actividad de cada ión por el señalado en la ecuación (5) y el radio de la nube iónica por su valor:

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{N_A (Z_+ Z_-) e_0^2}{2 \epsilon RT} B I^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

en la que la constante B toma el valor:

$$B = \left(\frac{8\pi N_A e_0^2}{1000 \epsilon kT} \right)^{\frac{1}{2}} ; \quad \text{y la fuerza iónica: } I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

Una modificación al modelo de cargas puntiformes consiste en considerar iones solvatados esféricos de radio a , que será superior al correspondiente a su radio cristalino.

En ese caso:

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A(Z_+ Z_-) I^{\frac{1}{2}}}{1 + B a I^{\frac{1}{2}}} \quad (8)$$

Una segunda modificación del modelo consiste en tener en cuenta que la cantidad de disolvente por mol de electrolito decrece, puesto que parte está incorporado a la nube iónica que rodea al ión, o lo que es lo mismo, aumenta la concentración de éste en la

disolución, este efecto será tanto mayor cuanto más se incremente la concentración de electrolito. En definitiva, hay una interacción entre el disolvente y el electrolito. Esto lleva a extender la ecuación anterior en la forma:

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A(Z_+Z_-)\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + \beta I + CI^2 \quad (9)$$

Para un electrolito 1:1 en la escala de molalidades, la ecuación (9) se expresa como:

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A_m\sqrt{m}}{1 + B_m\sqrt{m}} + \beta m + Cm^2 \quad (10)$$

siendo $A_m = A \cdot (d_0)^{0.5}$ y $B_m = B \cdot a \cdot (d_0)^{0.5}$.

3. Determinación del coeficiente de actividad por medidas de f.e.m.

Se han determinado los coeficientes de actividad del NaCl en agua y en mezclas DMF + H₂O. Para ello se ha medido la fuerza electromotriz (E) de las células galvánicas:

(A) Na-vidrio | NaCl_(m), H₂O (100 - Y), DMF (Y), AgCl | Ag

donde m es la molalidad del electrolito e Y el tanto por ciento en peso del codisolvente, junto con una célula de referencia del tipo:

(B) Na vidrio | NaCl_(m=0.1), H₂O (100-Y), DMF (Y), AgCl | Ag

en la que la concentración del electrolito era 0.1 mol/kg. El propósito de introducir la célula de referencia B es compensar el potencial de asimetría del electrodo de vidrio⁴.

Utilizando la ecuación de Nernst, la diferencia de f.e.m. entre las diferentes células (A), para cada concentración de electrolito y un mismo porcentaje de codisolvente, con la correspondiente a la célula de referencia (B), se expresa de la forma:

$$\Delta E = 2k \log \frac{m_r(\gamma_{\pm})_r}{m\gamma_{\pm}} \quad (11)$$

donde $k = 2.303RT/F$ (V) es la pendiente de Nernst, γ_{\pm} y $(\gamma_{\pm})_r$ son los coeficientes de actividad iónicos medios del electrolito a concentraciones m y m_r respectivamente. Por tanto, para poder calcular γ_{\pm} es necesario disponer de $(\gamma_{\pm})_r$. Para conocer este valor se ha utilizado la ecuación de Debye-Hückel extendida:

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A\sqrt{m}}{1 + Ba\sqrt{m}} + Cm - \log(1 + 0.002mM_s) \quad (12)$$

que es una modificación de la ecuación (10), cuando se explicita la concentración del electrolito y la masa molecular media M_s del disolvente. Las constantes A y B son las de Debye-Hückel, que se determinan conociendo la constante dieléctrica y la densidad del disolvente a través de las ecuaciones:

$$A / \left(\text{mol}^{-\frac{1}{2}} \text{kg}^{\frac{1}{2}} \text{K}^{\frac{3}{2}} \right) = 1.8246 \times 10^6 d^{\frac{1}{2}} (\epsilon T)^{-\frac{3}{2}} \quad (13)$$

$$B / \left(\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-\frac{1}{2}} \text{kg}^{\frac{1}{2}} \text{K}^{\frac{1}{2}} \right) = 50.29 d^{\frac{1}{2}} (\epsilon T)^{-\frac{1}{2}} \quad (14)$$

Si se sustituye la ecuación (12) en la (11), se obtiene:

$$\Delta E = -2k \log \frac{m}{m_r} + 2k \left(\frac{A\sqrt{m}}{1 + Ba\sqrt{m}} \right) + 2k \log(1 + 0.002mM_s) + 2k \log(\gamma_{\pm})_r - 2kCm \quad (15)$$

donde a, $(\gamma_{\pm})_r$ y C son parámetros ajustables.

4. Resultados.

4.1. Determinación de los coeficientes de actividad del NaCl en agua.

El método experimental fue comprobado determinando los coeficientes de actividad para el NaCl en agua. Los valores de la fuerza electromotriz para diferentes concentraciones de NaCl se recogen en la tabla 2. Ajustando linealmente la f.e.m frente al logaritmo de la molalidad se encuentra una pendiente de (0.1107 ± 0.0004) V.

Las constantes de Debye-Hückel obtenidas según las ecuaciones (13) y (14) están recogidas en la tabla 1. Sustituyendo ambas en la ecuación (15) para molalidades menores que 0.1 m, se encontró el valor de 0.777 ± 0.001 para el $(\gamma_{\pm})_r$ que corresponde a una $m = 0.1 \text{ mol.kg}^{-1}$, mientras que el valor dado en la bibliografía para esa

concentración es 0.779 ¹. Sustituyendo el valor 0.777 en la ecuación (11), se determinaron los coeficientes de actividad para las distintas concentraciones.

En la figura 1 se comparan los coeficientes de actividad obtenidos en este trabajo con los de la bibliografía. La concordancia entre ambos es satisfactoria.

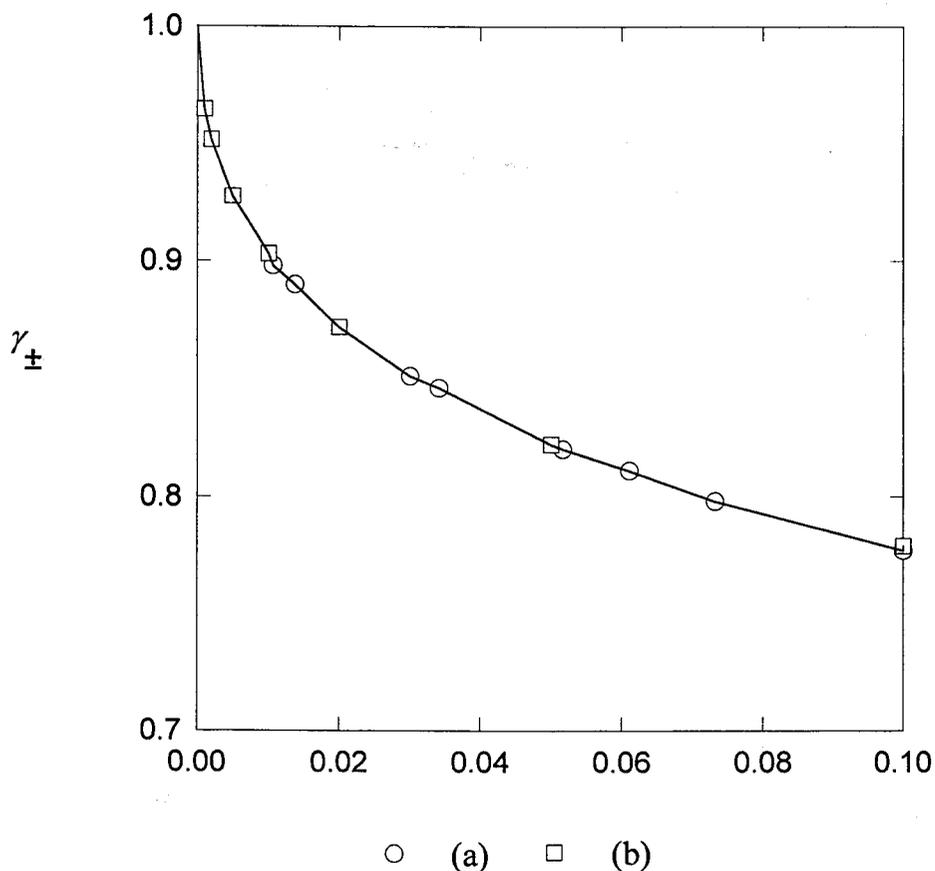


Figura 1. Comparación de los coeficientes de actividad para el NaCl en agua a 25 °C, obtenidos en el presente trabajo (a) y tomados de la referencia 1 (b).

4.2. Determinación de los coeficientes de actividad del NaCl en mezclas DMF + H₂O.

Se han determinado los coeficientes de actividad del NaCl en mezclas de 5, 7.5, 10, 15, 30 y 45 por ciento en peso de DMF en H₂O. Las densidades de las mezclas fueron medidas, las constantes dieléctricas se tomaron de la bibliografía ⁵ y las constantes de Debye-Hückel fueron calculadas. Los valores de estas magnitudes se recogen en la tabla 1.

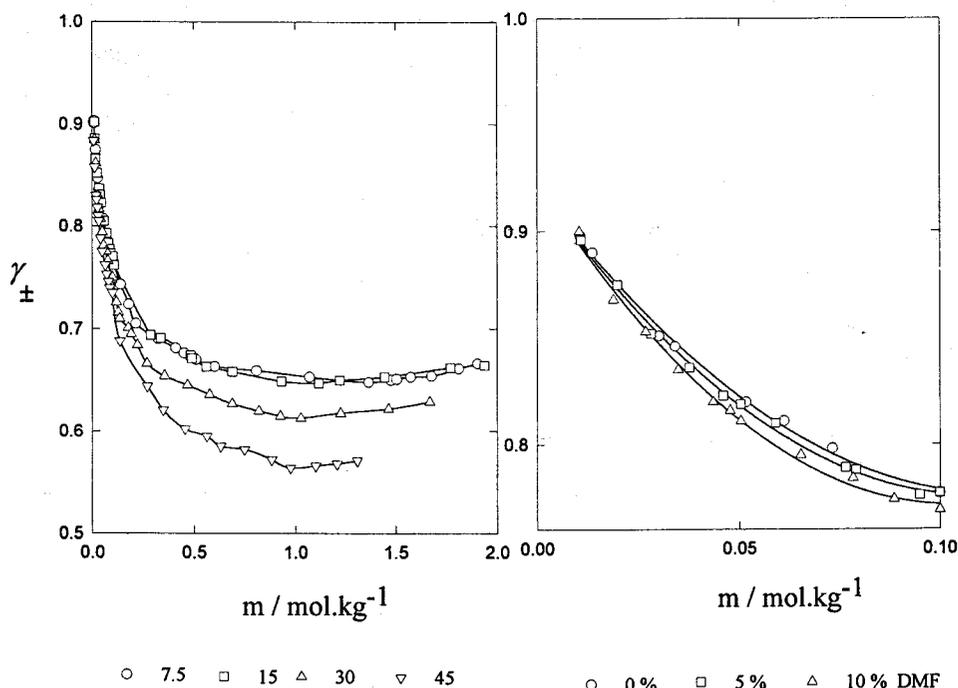


Figura 2. Variación de los coeficientes de actividad con la concentración del NaCl en mezclas DMF + H₂O.

En la tabla 3 figuran las concentraciones y la fuerza electromotriz para cada célula en las diferentes mezclas. La pendiente obtenida al ajustar linealmente ΔE frente a $\log m$, para las diferentes células en cada mezcla, proporciona valores comprendidos entre $(0.1100 \pm 5 \cdot 10^{-4})$ V para un 7.5 % de DMF y $(0.1087 \pm 2 \cdot 10^{-4})$ V para un 30 % en DMF, cuando las molalidades son menores que 0.1.

A partir de la f.e.m. de cada célula, la molalidad del NaCl y las constantes A y B de Debye-Hückel se determinaron por ajuste los valores de $(\gamma_{\pm})_r$ del NaCl en cada mezcla aplicando la ecuación (15). En la tabla 4 se recogen los coeficientes de actividad de referencia $(\gamma_{\pm})_r$ junto con la incertidumbre asociada, el valor del parámetro a y la desviación estándar del ajuste.

Una vez conocido el valor de $(\gamma_{\pm})_r$ para cada mezcla, se determinaron los γ_{\pm} a partir de la ecuación (11) en todo el rango de concentraciones de NaCl. Los resultados se muestran en la tabla 3.

En la figura 2 se ha representado γ_{\pm} del NaCl frente a la molalidad para todas las mezclas estudiadas. Se observa que los coeficientes de actividad del electrolito decrecen con la concentración hasta alcanzar un mínimo, que está en torno a una $m = 1.36$ para un porcentaje de 7.5 % de DMF. Para porcentajes mayores de DMF, el mínimo se obtiene a concentraciones de NaCl inferiores a la reseñada, de tal forma que en el 45 % de DMF se encuentra a una $m < 1$.

Por otra parte, los coeficientes de actividad de referencia del electrolito en cada mezcla decrecen muy lentamente con la composición de DMF, hasta alcanzar el 15 %, y para mezclas con mayor contenido en DMF, $(\gamma_{\pm})_r$ disminuye de manera más acentuada. Como consecuencia, para una misma concentración de electrolito, los γ_{\pm} son menores según va creciendo la proporción de DMF en la mezcla.

4.3. Cálculo de los coeficientes de actividad de NaCl en mezclas DMF+H₂O a partir de valores de la bibliografía y comparación con los obtenidos .

En la bibliografía se recogen valores de coeficientes de actividad para el NaCl en diversas mezclas binarias agua + codisolvente ⁶. En los casos en los que la constante dieléctrica del medio decrece con el porcentaje de agua en la mezcla, los coeficientes de actividad del NaCl para una concentración dada, disminuyen al crecer el porcentaje de codisolvente.

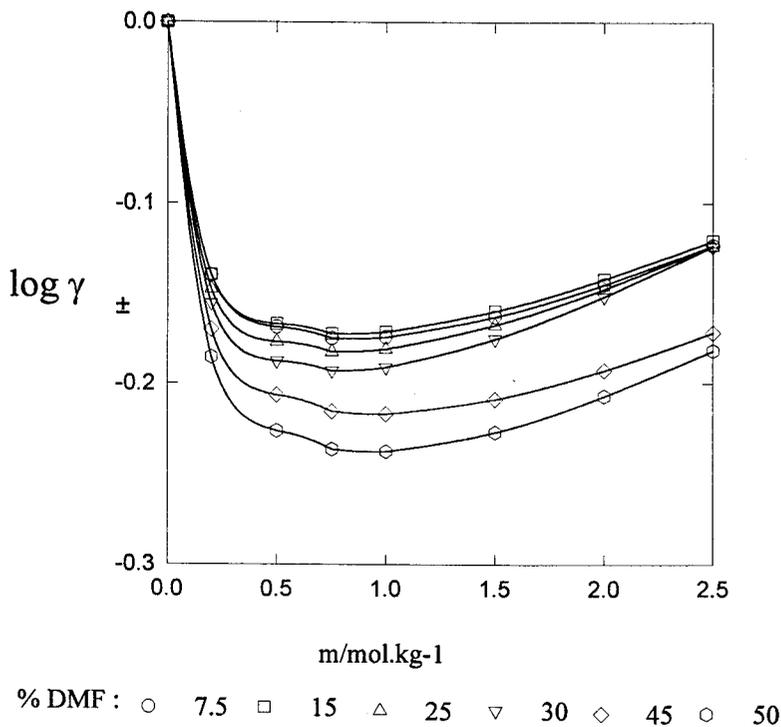


Figura 3. Variación del $\log \gamma_{\pm}$ con la molalidad del NaCl para diferentes mezclas de DMF + H₂O.

Lanier ⁷ ha determinado coeficientes de actividad del NaCl en mezclas de DMF + H₂O al 25, 50, 75 y 90 % en peso de DMF. A partir de las m y ΔE proporcionados por este autor, y siguiendo el método anteriormente reseñado, se calcularon los valores de $(\gamma_{\pm})_r$ para $m=0.1$ de NaCl en los diferentes porcentajes. Después se determinaron los

coeficientes de actividad para cada concentración. En la figura 3 se representa el $\log \gamma_{\pm}$ frente a m para el NaCl al 25% y al 50% junto con nuestros valores. Se puede observar que los valores obtenidos para nuestras mezclas son congruentes con los obtenidos por este autor.

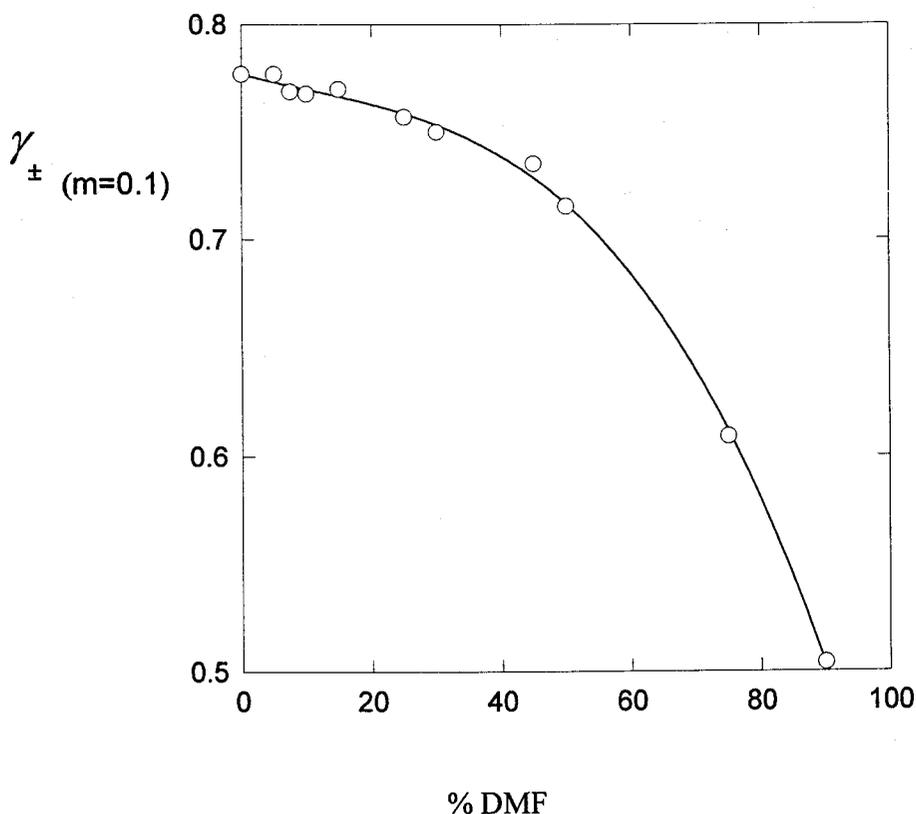


Figura 4. Representación de los $(\gamma_{\pm})_r$ del NaCl en mezclas DMF-H₂O.

En la figura 4 se han representado los $(\gamma_{\pm})_r$ de NaCl, junto con los obtenidos por Lanier, frente al porcentaje en peso de DMF en la mezcla. La conclusión confirma lo apuntado anteriormente: en la región rica en agua $(\gamma_{\pm})_r$ disminuye muy poco con el aumento en la proporción de codisolvente y por encima del 20 - 25% de DMF el descenso es muy pronunciado.

TABLAS

Tabla 1. Parámetros utilizados en la ecuación (15).

x_{DMF}	d_0 (g/cm ³)	ϵ	A	B
0.0	0.99705	78.54	0.5108	0.3287
0.0128	0.99648	77.68	0.5167	0.3298
0.0196	0.99632	77.22	0.5213	0.3308
0.0267	0.99629	76.82	0.5264	0.3317
0.0417	0.99623	75.72	0.5368	0.3341
0.0955	0.99693	72.20	0.5768	0.3422
0.1678	0.99680	67.18	0.6426	0.3547

Tabla 2. Coeficiente de actividad iónico medio del NaCl en H₂O.

$10^2.m$	E°-E (V)	γ_{\pm}
1.0658	0.10759	0.898
1.3726	0.09506	0.890
3.0111	0.05701	0.851
3.4190	0.05078	0.846
5.1679	0.03112	0.820
6.1100	0.02309	0.811
7.3213	0.01462	0.798
10.00	0.0	0.777

Tabla 3. Coeficiente de actividad iónico medio del NaCl en mezclas DMF + H₂O.

DMF 5%			DMF 10%		
$10^2.m$	E°-E (V)	γ_{\pm}	$10^2.m$	E°-E (V)	γ_{\pm}
1.0793	0.10709	0.896	1.0450	0.10795	0.900
1.9803	0.07712	0.875	1.8929	0.07929	0.868
2.8155	0.06041	0.852	2.6872	0.06221	0.853
3.7743	0.04633	0.836	3.4921	0.04984	0.835
4.5950	0.03698	0.823	4.3517	0.03945	0.820
5.0355	0.03251	0.819	4.7706	0.03501	0.816
5.9000	0.02495	0.810	5.0391	0.03251	0.811
7.6444	0.01298	0.789	6.5339	0.02017	0.795
7.9067	0.01136	0.788	7.8403	0.01149	0.784
9.5060	0.00267	0.776	8.8630	0.00585	0.774
10.00	0.0	0.777	10.00	0.0	0.769

DMF 7.5%			DMF 15%		
$10^2.m$	$E^\circ-E(v)$	γ_{\pm}	$10^2.m$	$E^\circ-E(v)$	γ_{\pm}
0.9784	0.11112	0.903	1.1664	0.10227	0.902
1.017	0.10927	0.901	1.2957	0.09780	0.886
1.7445	0.08303	0.875	1.6921	0.08516	0.867
2.8029	0.06035	0.847	1.7586	0.08326	0.866
3.4136	0.05086	0.836	2.5270	0.06548	0.852
3.5090	0.04957	0.834	3.5243	0.04931	0.837
3.9226	0.04429	0.827	3.9415	0.04393	0.831
4.2065	0.04101	0.822	4.4830	0.03780	0.823
5.4830	0.02832	0.807	5.8507	0.02522	0.805
6.6865	0.01921	0.790	7.1225	0.01593	0.793
7.0214	0.01676	0.789	7.9287	0.01104	0.783
9.6120	0.00189	0.770	8.6110	0.00722	0.777
10.000	0.0	0.768	9.1355	0.00442	0.773
13.931	-0.01535	0.743	10.000	0.0	0.770
18.000	-0.02718	0.724	10.650	0.00273	0.762
21.484	-0.03490	0.705	28.650	-0.04880	0.694
32.391	-0.05489	0.690	33.290	-0.05624	0.691
41.080	-0.06640	0.681	48.320	-0.07414	0.674
45.100	-0.07086	0.676	48.940	-0.07454	0.671
48.722	-0.07460	0.673	55.960	-0.08084	0.663
50.958	-0.07670	0.670	68.910	-0.09114	0.658
60.137	-0.08465	0.663	93.090	-0.10584	0.649
80.789	-0.09950	0.659	111.640	-0.11504	0.647
107.114	-0.11354	0.653	122.040	-0.11984	0.650
136.582	-0.12564	0.648	144.360	-0.12874	0.653
147.651	-0.12980	0.650	176.850	-0.13984	0.662
150.441	-0.13082	0.651	193.730	-0.14474	0.664
157.245	-0.13325	0.653			
167.484	-0.13660	0.654			
180.970	-0.14110	0.661			
190.351	-0.14410	0.666			

Capítulo IV

DMF 30%			DMF 45%		
$10^2.m$	$E^\circ-E$ (V)	γ_{\pm}	$10^2.m$	$E^\circ-E$ (V)	γ_{\pm}
1.2392	0.09878	0.885	0.8015	0.12031	0.884
1.8243	0.08028	0.862	1.3587	0.09470	0.858
2.9383	0.05771	0.830	2.0189	0.07606	0.830
3.4395	0.05045	0.817	2.2304	0.07116	0.826
4.2295	0.04042	0.807	2.7512	0.06092	0.818
5.0664	0.03199	0.794	3.1060	0.05517	0.810
5.7021	0.02675	0.781	3.4381	0.05028	0.805
6.9878	0.01673	0.775	4.2856	0.04003	0.788
7.7652	0.01193	0.766	5.0825	0.03212	0.775
9.6890	0.00173	0.748	6.4325	0.02087	0.762
10.000	0.00000	0.750	7.1504	0.01601	0.753
11.956	-0.00749	0.726	8.0890	0.01017	0.746
12.830	-0.01042	0.716	8.7450	0.00653	0.740
13.510	-0.01265	0.710	10.000	0.00000	0.735
17.670	-0.02582	0.701	13.726	-0.01297	0.688
19.100	-0.02934	0.695	27.042	-0.04447	0.644
22.220	-0.03629	0.684	34.881	-0.05567	0.621
26.870	-0.04469	0.666	45.541	-0.06787	0.602
35.490	-0.05807	0.654	56.171	-0.07802	0.595
46.760	-0.07149	0.645	63.101	-0.08317	0.585
57.590	-0.08149	0.636	74.829	-0.09167	0.582
68.860	-0.08999	0.627	88.143	-0.09917	0.572
81.870	-0.09829	0.620	97.562	-0.10367	0.564
92.450	-0.10409	0.615	110.125	-0.11007	0.566
102.710	-0.10936	0.613	120.818	-0.11507	0.568
122.490	-0.11879	0.618	130.798	-0.11938	0.571
146.370	-0.12829	0.622			
166.710	-0.13559	0.629			

Tabla 4. Coeficientes de actividad de referencia ($m = 0.01$).

X_{DMF}	$(\gamma_{\pm})_r$	a/A	σ/V
0.0000	0.777(0.001)	4.9(0.1)	5.0×10^{-4}
0.0128	0.777(0.002)	4.7(0.2)	1.4×10^{-4}
0.0196	0.768(0.001)	4.2(0.1)	1.4×10^{-4}
0.0267	0.769(0.001)	4.4(0.1)	1.1×10^{-4}
0.0417	0.770(0.002)	4.8(0.2)	2.0×10^{-4}
0.0955	0.750(0.002)	4.2(0.2)	2.0×10^{-4}
0.1678	0.735(0.001)	5.4(0.2)	1.0×10^{-4}

Referencias

- ¹ W.J. Hamer y Yung-Chi Wu, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1**, 4 (1972).
- ² R.A. Robinson y R.A. Stokes, *Electrolyte Solutions*, 2^a ed. rev., Butterworths, London, 1965.
- ³ J.O'M. Bockris y A. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, London, 1970, cap. 3.
- ⁴ M.A. Estes, O. González-Díaz, F.F. Hernández-Luis y L. Fernández-Mérida, *J. Solution Chem.*, **18**, 277 (1989).
- ⁵ M.S.K. Niazi, Y. Jabeen y S. Shah, *J. Chem. Eng. Data*, **38**, 285 (1993).
- ⁶ J. Wang, W. Liu, J. Fan y J. Lu, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **21**, 3281 (1994).
- ⁷ R.D. Lanier, *J. Phys. Chem.*, **8**, 2697 (1965).

CAPÍTULO V

CAPÍTULO V

Potenciales de Sedimentación

Introducción.

- 1. Fundamento teórico. Ecuaciones.**
- 2. Aparatos y procedimiento experimental.**
- 3. Reactivos.**
- 4. Valores de los potenciales de sedimentación (SP).**
- 5. Crítica al método.**

Introducción.

Se han determinado los volúmenes molares iónicos a dilución infinita de los aniones Cl^- y Br^- y de los cationes Na^+ y K^+ , en electrolitos diferentes para mezclas $\text{DMF} + \text{H}_2\text{O}$. Los V_2^0 del resto de iones se calcularon aplicando el principio de aditividad.

Para utilizar este método de división es necesario conocer: la densidad del disolvente, los números de transporte de cada ión, el volumen molar parcial a dilución infinita del electrolito y su potencial de sedimentación (SP). Estos datos nos permiten determinar el volumen molar a dilución infinita para cada ión. Posteriormente se han analizado dos criterios para obtener el V_2^0 de los cuatro iones citados.

1. Fundamento teórico. Ecuaciones.

Si dos iones de diferente masa son colocados en un mismo campo gravitacional, la aceleración que experimentan es diferente para cada uno, según la ecuación fundamental de la Dinámica (segunda ley de Newton).

Cuando una partícula es alcanzada por una onda mecánica experimentará una fuerza que dependerá de las interacciones que mantenga con el medio en el que está y de su masa. Supóngase un medio homogéneo (disolvente) en el que hay un par de partículas de masa m_i y m_j , catión y anión, en el que no hay difusión debido a gradientes de concentración. La fuerza sobre cada partícula vendrá expresada de la forma:

$$e_i E - \mu_i (v_i - v_o) - d_o V_s \frac{\partial v_o}{\partial t} = m_i \frac{\partial v_i}{\partial t} \quad (1)$$

donde e_i , m_i , v_i , μ_i , V_s , son la carga, la masa, la velocidad, el coeficiente de fricción y el volumen del ión; v_0 y d_0 la velocidad y la densidad del disolvente y E la intensidad del campo eléctrico. Además, debe cumplir la ecuación de Poisson:

$$\varepsilon \frac{\partial E}{\partial x} = \sum n_i e_i \quad (2)$$

siendo ε la constante dieléctrica del medio, junto con la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \frac{\partial (n_i v_i)}{\partial x} = 0 \quad (3)$$

la solución a este sistema de ecuaciones diferenciales viene dado por las expresiones¹:

$$\begin{aligned} v_0 &= a_0 \exp[i(\omega t - \sigma x)] \\ v_i &= a_i \exp[i(\omega t - \sigma x)] \\ E &= E_0 \exp[i(\omega t - \sigma x)] \end{aligned} \quad (4)$$

en las que a_0 , a_i y E_0 son las amplitudes de las funciones armónicas correspondientes expresadas de forma compleja y $\sigma = \omega/c$, siendo ω la frecuencia angular y c la velocidad de la onda ultrasónica en la disolución. El potencial generado se puede calcular de la forma:

$$\Phi = -\int E dx = \Phi_0 \exp[i(\omega t - \sigma x)] \quad (5)$$

que para electrolitos 1:1, en disoluciones que no sean extremadamente diluidas y frecuencias de sonido que no sean muy altas, toma la forma:

$$\frac{\Phi_0}{a_0} = 1.015 \cdot 10^{-6} [t_+(m_+ - V_+^0 \rho) - t_-(m_- - V_-^0 \rho)] \quad (6)$$

siendo Φ_0 el potencial, a_0 la amplitud de la velocidad de la onda en la disolución, ρ la densidad del disolvente, t_i el número de transporte, m_i la masa del ión y V_i^0 el volumen molar parcial iónico a dilución infinita. Como además:

$$V_2^0 = V_+^0 + V_-^0 \quad (7)$$

se puede determinar el volumen molar parcial límite de cada uno de los iones.

2. Aparatos y procedimiento experimental.

El primer intento para medir potenciales de vibración ultrasónica (UVP) fue debido a Zana y Yeager ² en 1967, trabajando con ondas moduladas en pulso a frecuencias comprendidas entre 0.1 y 1 MHz. Posteriormente los aparatos de medida fueron modificados, así Takenaka y Arakawa ³ en 1988 realizan medidas utilizando el efecto Doppler, desplazando la célula de forma armónica en la dirección de avance del movimiento ondulatorio.

En este trabajo se ha utilizado una modificación del sistema UVP, desarrollada por Hirakawa ⁴ en 1989. A diferencia de los métodos anteriores, el sistema a medir es perturbado mediante una vibración armónica. La frecuencia está comprendida entre 0.1 y 1 kHz, y es generada por un electrovibrador que desplaza una célula acrílica de 1.8 cm de diámetro interno y 6 cm de longitud, con dos electrodos de platino separados entre sí 3 cm y aislados por dos tubos de cobre. El potencial así generado se denomina potencial de sedimentación (SP).

3. Reactivos.

La DMF (Aldrich, p.a., 99.9 %) y los electrolitos, de las mismas características que los usados en el capítulo 1, han sido tratados y conservados de idéntica forma a como se hizo en aquella sección. El agua se hirvió, se destiló y finalmente se pasó a través de una columna de intercambio iónico, con una resistividad superior a 5 M Ω .cm. Para cada electrolito se preparó una disolución madre de concentración 0.1 M, y muestras diluidas en un rango de 0.001 M a 0.1 M (M = mol.dm⁻³).

4. Valores de los Potenciales de Sedimentación (SP).

Las medidas de SP han sido realizadas por el Profesor Hirakawa (Departamento de Electrónica de la Facultad de Ingeniería, Universidad de Kagoshima, Japón) con el que mantenemos una colaboración.

Los valores de los SP a diferentes concentraciones de electrolito, obtenidos por el Prof. Hirakawa, han sido tratados por nosotros con el fin de obtener los correspondientes a dilución infinita, necesarios para aplicar la ecuaciones (6) y (7). Los resultados se recogen en la tabla 1.

Tomando valores de $a_0 = 0.075$ cm/s para los electrolitos medidos en agua y 0.015 cm/s en el resto de las mezclas. Para obtener los valores de las volúmenes iónicos a dilución infinita se realiza el procedimiento que a continuación se expone.

Se aplican las ecuaciones (6) y (7) y se obtienen los volúmenes molares parciales iónicos a dilución infinita V_i^0 en mezclas acuosas de DMF al 0, 7.5, 15, 30 y 45 % en peso. Los correspondientes valores se muestran en la tabla 1.

Se observa que el valor de un ión determinado puede ser significativamente diferente, dependiendo del contra-ión. Así, en agua pura, mientras el $V^0(\text{Cl}^-)$ vale 20.0 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, si el electrolito es el NaCl, el valor es 22.8 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ si es LiCl y 17.6 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ si se trata de KCl. En una mezcla de metanol y agua de $x_{\text{MeOH}} = 0.5$ los valores son: 20.0, 24.1 y 23.0 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ respectivamente ⁵. Zana ⁶ en DMF pura obtiene un valor de $V^0(\text{Cl}^-)$, medido a partir del NaCl de 28.3, y de 24.4 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ con KCl, diferencia superior al error experimental aceptado en este disolvente, ± 2 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Este hecho no tiene justificación termodinámica, ya que deberían ser rigurosamente aditivos. Sin embargo, si los cationes son de tamaño similar, el valor del $V_2(\text{X}^-)$ es casi idéntico; tal es el caso de los compuestos del tipo $(\text{R}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}_3)\text{Br}_2$ en los que el $V_2(\text{Br}^-) = 26.6 \pm 1.0$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, cuando $n = 4, \dots, 10$ ⁷. Es por ello aconsejable que el número de sales que se midan con un ión común sea amplio y con contra-iones de un mismo grupo ¹. Con el fin de obtener una escala de contribuciones iónica, hemos aplicado dos criterios diferentes, que pasamos a exponer a continuación. Para ello hemos calculado los volúmenes molares parciales iónicos a dilución infinita de: K^+ , Na^+ , Cl^- y Br^- .

a) Criterio 1. Se determina el valor medio ⁸ de los V_i^0 de los citados iones en electrolitos con ese ión común, para un valor de a_0 fijo (tabla 2), y se calcula el V_i^0 del resto de los iones mediante el principio de aditividad.

b) Criterio 2. Se calculan los volúmenes iónicos V_i^0 de los mismos iones mediante las ecuaciones (6) y (7) para diferentes valores de a_0 ⁹, en un rango cercano al supuesto correcto para cada ión. Se determinan las desviaciones estándar $\sigma_v(\text{X})$ de cada V_i^0 en los diferentes electrolitos para todos los valores de a_0 , utilizando las ecuaciones (8).

$$\begin{aligned} \langle \bar{V}^0(\text{X}) \rangle &= \frac{1}{n} \sum_1^n \bar{V}^0(\text{X})_{\text{CX}} \\ \sigma_v(\text{X}) &= \left[\sum (\langle \bar{V}^0(\text{X}) \rangle - \bar{V}^0(\text{X})_{\text{CX}})^2 \frac{1}{n} \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (8)$$

Se toma el valor de a_0 que hace la $\sigma_v(\text{X})$ mínima, tal como se indica en las gráficas de la figura 1 y se calcula el $V_i^0(\text{X})$ de la especie iónica para esa desviación (Tabla 4). El V_i^0 del resto de iones se calcula mediante el principio de aditividad.

En la figura 1 se representan las $\sigma_v(\text{Cl}^-)$, $\sigma_v(\text{Br}^-)$, $\sigma_v(\text{K}^+)$ y $\sigma_v(\text{Na}^+)$ en función de los valores de a_0 ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$), para las mezclas de DMF + H_2O estudiadas. Se observa que las $\sigma_v(X)$ alcanzan valores mínimos para determinados valores de a_0 que no coinciden en cada mezcla. Son estos valores de $\sigma_v(X)$ los que fijan los $V_i^0(X)$.

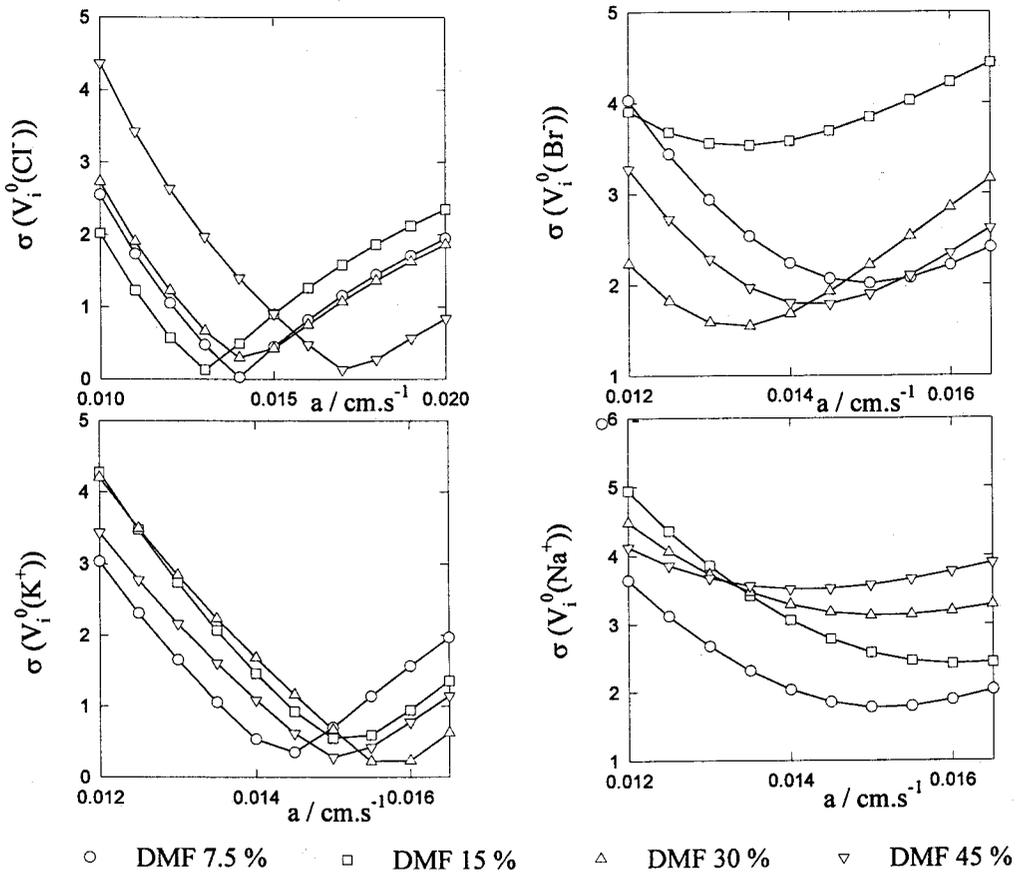


Figura 1. Representación de $\sigma(V_i^0)$ para los iones: Cl^- , Br^- , K^+ y Na^+ , en los diferentes electrolitos medidos, frente a la amplitud de velocidad (a) en cm/s , para todas las mezclas estudiadas.

Los valores obtenidos para los V_i^0 utilizando ambos criterios, 1 y 2, no son significativamente diferentes, como se muestra en las tablas 2 a 4. No obstante, es interesante señalar que si se analizan los V_i^0 de los iones Ph_4P^+ y BPh_4^- en las diferentes mezclas, los resultados muestran tendencias diferentes para cada ión. En la figura 2 se han representado los $V_i^0(\text{BPh}_4^-)$ y $V_i^0(\text{Ph}_4\text{P}^+)$ obtenidos de dos maneras diferentes: en primer lugar, tomando los V_i^0 determinados a partir de los electrolitos NaBPh_4 y Ph_4PCl que figuran en la tabla 1 y en segundo lugar, los calculados a partir del principio de aditividad utilizando el valor del Na^+ y del Cl^- de la tabla 4 (criterio 2), frente a la composición del disolvente.

En la figura 2 se puede apreciar, que mientras el $V_2^0(\text{BPh}_4^-)$ se ve poco afectado por la elección de valores, debido a que el $V_2^0(\text{Na}^+)$ depende poco del contra-ión, en el

caso del $V_2^0(\text{Ph}_4\text{P}^+)$ influye bastante, debido a que el $V_2^0(\text{Cl}^-)$ alcanza un valor máximo de $14 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, bastante inferior al calculado a partir del resto de cloruros, del orden de $19 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Sin embargo, a diferencia del $V_2^0(\text{Cl}^-)$, el $V_2^0(\text{Br}^-)$ no presenta esta dependencia del contra-ión.

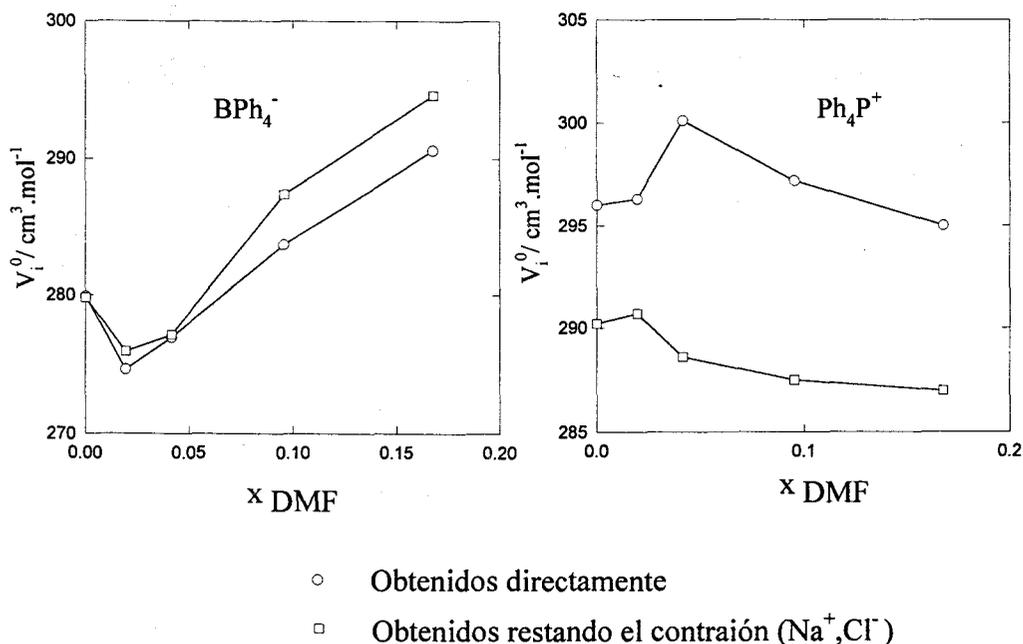


Figura 2. Valores de $V_2^0(\text{BPh}_4^-)$ y $V_2^0(\text{Ph}_4\text{P}^+)$ obtenidos directamente y calculados a partir del principio de aditividad, una vez determinados los $V_2^0(\text{Na}^+)$ y $V_2^0(\text{Cl}^-)$, en diferentes mezclas acuosas de DMF.

5. Crítica al método.

La obtención de valores significativamente diferentes para un mismo ión a partir de diversas sales, ha llevado a algunos autores a criticar el empleo de los SP como método de obtención de contribuciones iónicas. Las críticas realizadas al método SP, o UVP, son de varios tipos:

- a) Las medidas se realizan a concentraciones en las que pudiera haber asociación iónica en disolventes de baja constante dieléctrica ¹⁰.
- b) En realidad se mide el volumen iónico en régimen dinámico por lo que se combinan escalas diferentes ¹¹ al aplicar la ecuación (7).
- c) Simplemente no se cumple el principio de aditividad ¹².

En nuestro caso sólo estudiamos hasta el 45% de DMF, por lo que es en este ámbito donde se puede argumentar. Las respuestas a las críticas recogidas en los apartados a), b) y c) se exponen a continuación.

a) Las medidas de conductividad demuestran que no hay asociación.

b) Este punto resulta más difícil de explicar. Ciertamente, se combinan dos ecuaciones que pudieran no ser comparables. Sin embargo, los valores de V_i^0 obtenidos en agua mediante diferentes métodos son coincidentes con los determinados mediante SP. Además, es el único método que permite una determinación experimental; es decir, la obtención de valores iónicos individuales sin suposiciones extratermodinámicas¹³. No obstante, dedicaremos un análisis extenso en el apartado de la Discusión.

c) Este apartado se podría considerar como consecuencia del anterior.

TABLAS

Tabla 1. Potenciales de sedimentación (SP) y volúmenes molares parciales iónicos a dilución infinita en mezclas DMF + H₂O a 25 °C.

$$x_{\text{DMF}} = 0.0^a$$

Electrolito	SP (μV)	V_+^0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_-^0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
LiCl	-0.35	-5.36	22.3
NaCl	0.08	-3.3	19.9
KCl	0.40	9.2	17.4
NaBr	-1.66	-3.6	27.1
KBr	-0.64	3.6	30.1
KI	-2.22	8.8	40.4
NaBPh ₄	0.56	-3.4	279.9
Ph ₄ PCl	-0.61	296.0	14.0
Me ₄ NBr	-3.24	89.8	24.4
Bu ₄ NBr	-3.59	217.6	22.4

^a ref. 4.

$$x_{\text{DMF}} = 0.0196$$

Electrolito	SP (μV)	V_+^0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_-^0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
LiCl	-0.11	-2.3	19.7
NaCl	0.03	-3.9	19.5
KCl	0.11	8.8	19.1
NaBr	-0.33	-0.1	24.2
KBr	-0.15	7.8	27.1
KI	-0.43	8.4	36.7
NaBPh ₄	0.09	-0.1	274.6
Ph ₄ PCl	-0.11	296.3	13.8
Me ₄ NBr	-0.50	85.7	26.8
Bu ₄ NBr	-0.73	272.1	24.7

$$x_{\text{DMF}} = 0.0417$$

Electrolito	SP (μV)	V_+^0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_-^0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
LiCl	-0.075	-5.0	21.7
NaCl	0.05	-3.6	20.9
KCl	0.14	6.3	20.2
NaBr	-0.36	2.6	21.2
KBr	-0.15	7.7	27.0
KI	-0.39	7.4	38.7
NaBPh ₄	0.10	1.6	276.9
Ph ₄ PCl	-0.13	300.1	9.4
Me ₄ NBr	-0.46	81.7	29.6
Bu ₄ NBr	-0.70	268.6	26.0

$$x_{\text{DMF}} = 0.0955$$

Electrolito	SP (μV)	V_+^0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_-^0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
LiCl	-0.09	-3.1	20.0
NaCl	0.04	-2.6	19.3
KCl	0.135	7.4	19.9
NaBr	-0.34	2.7	21.5
KBr	-0.16	8.7	25.1
KI	-0.39	9.6	37.6
NaBPh ₄	0.072	4.4	283.7
Ph ₄ PCl	-0.12	297.2	10.1
Me ₄ NBr	-0.52	84.2	26.7
Bu ₄ NBr	-0.71	267.9	24.5

$$x_{\text{DMF}} = 0.1678$$

Electrolito	SP (μV)	V_+^0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_-^0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
LiCl	-0.12	-1.0	17.9
NaCl	0.04	-1.9	18.8
KCl	0.135	8.1	20.0
NaBr	-0.31	2.3	22.3
KBr	-0.13	7.5	27.2
KI	-0.36	8.6	39.5
NaBPh ₄	0.068	6.3	290.6
Ph ₄ PCl	-0.09	295.0	10.9
Me ₄ NBr	-0.49	82.0	26.7
Bu ₄ NBr	-0.69	269.1	25.8

Tabla 2. Volúmenes molares parciales iónicos ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) obtenidos a partir de SP, determinando el valor medio de los iones: Na⁺, K⁺, Cl⁻ y Br⁻. (Criterio 1)

x_{DMF}	Li ⁺ (c)	Na ⁺ (a)	K ⁺ (a)	Cl ⁻ (b)	Br ⁻ (a)	I ⁻ (c)	Ph ₄ P ⁺ (c)	Ph ₄ B ⁻ (c)
0.0	-2.9	-3.4 (0.1)	7.2 (2.5)	19.8 (2.0)	28.6 (1.5)	42.2	290.2	279.8
0.0196	-2.0	-1.4 (2.2)	8.3 (0.4)	19.4 (0.2)	25.8 (1.2)	36.8	290.7	275.9
0.0417	-4.3	-0.2 (2.7)	6.8 (0.4)	20.9 (0.6)	25.8 (3.0)	39.6	288.6	277.1
0.0955	-2.9	1.5 (2.0)	8.6 (0.9)	19.8 (0.3)	24.4 (1.9)	38.6	287.5	286.4
0.1678	-4.0	2.3 (3.3)	8.1 (0.7)	18.9 (0.9)	25.5 (1.9)	40.0	287.0	294.6

Capítulo V

- a. Valor medio y desviación estándar (entre paréntesis), para todas las sales que se han estudiado.
- b. Valor medio y desviación estándar para los cloruros alcalinos que se han medido.
- a. Valor obtenido a partir del principio de aditividad.

Tabla 3. Determinación de los volúmenes molares iónicos del tetrametil amonio y tetrabutil amonio, determinando el $V^0(\text{Br}^-)$ mediante los criterios 1 y 2.

x_{DMF}	Me_4N^+ (a)	Bu_4N^+ (a)	x_{DMF}	Me_4N^+ (b)	Bu_4N^+ (b)
0.0	85.6	272.5	0.0	86.1	273.0
0.0196	86.7	270.5	0.0196	85.2	269.0
0.0417	85.5	268.9	0.0417	87.6	271.0
0.0955	86.5	268.0	0.0955	89.4	270.9
0.1678	83.2	269.4	0.1678	83.4	269.6

(a) Usando el criterio 1 y el principio de aditividad. (b) Usando el criterio 2 y el principio de aditividad.

Tabla 4. Determinación de los volúmenes molares iónicos a partir de los correspondientes a los iones: Na^+ , K^+ , Cl^- y Br^- , que son calculados a partir de la $\sigma(V)$. (Criterio 2).

x_{DMF}	Li^+ (b)	Na^+ (a)	K^+ (a)	Cl^- (a)	Br^- (a)	I^- (b)	Ph_4P^+ (b)	Ph_4B^- (b)
0.0	-3.0	-3.5 (1.5)	8.5 (0.9)	19.9 (1.5)	28.1 (2.1)	40.9	290.1	279.9
0.0196	-1.2	-1.4 (1.8)	8.3 (0.4)	18.6 (0.5)	27.3 (2.0)	36.8	291.5	276.0
0.0417	-3.3	-0.1 (2.4)	7.5 (0.6)	19.9 (0.3)	23.7 (3.5)	38.9	289.6	278.6
0.0955	-4.3	1.4 (3.1)	8.3 (0.3)	21.2 (0.2)	21.5 (1.5)	39.7	286.1	286.7
0.1678	-4.6	2.5 (3.5)	8.3 (0.3)	19.5 (0.1)	25.3 (1.8)	39.8	286.4	294.4

(a.) Utilizando el Criterio 2. (b). Mediante el principio de aditividad.

Referencias

- ¹ R. Zana y E.B. Yeager, *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol.14, editado por J.O'M. Bockris, B.E. Conway y R.E. White, Plenum Press, New York, 1982, cap. 1.
- ² R. Zana, E. Yeager, *J. Phys. Chem.*, **71**, 521 (1967).
- ³ N. Takenaka y K. Arakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 1 (1989).
- ⁴ H. Hirakawa, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3452, (1987).
- ⁵ H. Hirakawa, H. Nomura y F. Kawaizumi, *J. Phys. Chem.*, **93**, 3784 (1989).
- ⁶ F. Kawaizumi y R. Zana, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1099 (1974).
- ⁷ H. Hirakawa, H. Nomura y F. Kawaizuni, **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, **61**, 3315 (1988).
- ⁸ F. Kawaizumi y R. Zana, *J. Phys. Chem.*, **78**, 627 (1974).
- ⁹ R. Zana, J. Desnoyers, G. Perron, R. Kay y K. Lee, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3996 (1982).
- ¹⁰ B. Krumgalz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **76**, 1887 (1982).
- ¹¹ B. Krumgalz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **78**, 1327 (1982).
- ¹² G. Hefter y Y. Marcus, *J. Solution Chem.*, **26**, 249 (1997).
- ¹³ R. Zana, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **78**, 1323 (1982).

DISCUSIÓN

DISCUSIÓN

1. Comparación de los métodos utilizados en la obtención de contribuciones iónicas

1.1. Mezclas DMF + H₂O.

1.1.1. Iones Na⁺ y K⁺.

1.1.2. Iones Cl⁻ y Br⁻.

1.1.3. Iones Ph₄P⁺ y BPh₄⁻.

1.1.4. Ecuaciones de Hepler.

1.2. Mezclas DMSO + H₂O.

1.3. Mezclas TPA + H₂O.

2. Contribuciones iónicas.

2.1. Mezclas DMF + H₂O y DMSO + H₂O.

2.2. Metales alcalinos en DMF + H₂O y DMSO + H₂O.

2.3. Haluros en DMF + H₂O y DMSO + H₂O.

2.4. R₄N⁺ en DMF + H₂O y DMSO + H₂O.

2.5. Iones en TPA + H₂O.

En esta sección se van a comparar y analizar a través de la ecuación de Hepler los cuatro métodos de división de V_2^0 en contribuciones iónicas para las mezclas DMF + H₂O. Solo los métodos de Marcus y Conway se utilizarán en las mezclas DMSO + H₂O y TPA + H₂O, debido a que no disponemos de los SP en estos medios. Finalmente, se realizará un estudio de la variación de V_2^0 con la composición de codisolvente (DMF, DMSO y TPA) para los iones estudiados.

1. Comparación de los métodos utilizados en la obtención de contribuciones iónicas.

1.1. Mezclas DMF + H₂O.

Se han obtenido los volúmenes molares iónicos a dilución infinita siguiendo los métodos referidos en el capítulo 1. Los resultados se recogen en las tablas al final de esta sección. Los V_2^0 para los iones: Na⁺, K⁺, Cl⁻, Br⁻, Ph₄P⁺ y BPh₄⁻, atendiendo a los métodos señalados se muestran a continuación.

1.1.1. Iones Na⁺ y K⁺.

Los $V_2^0(\text{K}^+)$ y $V_2^0(\text{Na}^+)$ obtenidos con diferentes métodos se muestran gráficamente en la figura 1. Se observa que:

1. Los métodos de Marcus ¹ y de Millero ² muestran valores de $V_2^0(\text{Na}^+)$ y $V_2^0(\text{K}^+)$ que difieren como máximo en 3 cm³.mol⁻¹ en todo el rango de composición de la mezcla, manteniendo siempre la misma secuencia.

2. El método de Conway et al. ³ obtiene valores similares a los anteriormente señalados hasta una $x_{\text{DMF}} = 0.2699$ (60% en peso) y se desvía apreciablemente en la región rica en DMF, lo que pone de manifiesto que no sólo es válido en agua.

3. El método de SP⁴, estudiado hasta una $x_{DMF} = 0.1678$ (45 % en peso DMF), proporciona valores de V_2^0 para cada ión que son bastante similares a los obtenidos con los otros métodos.

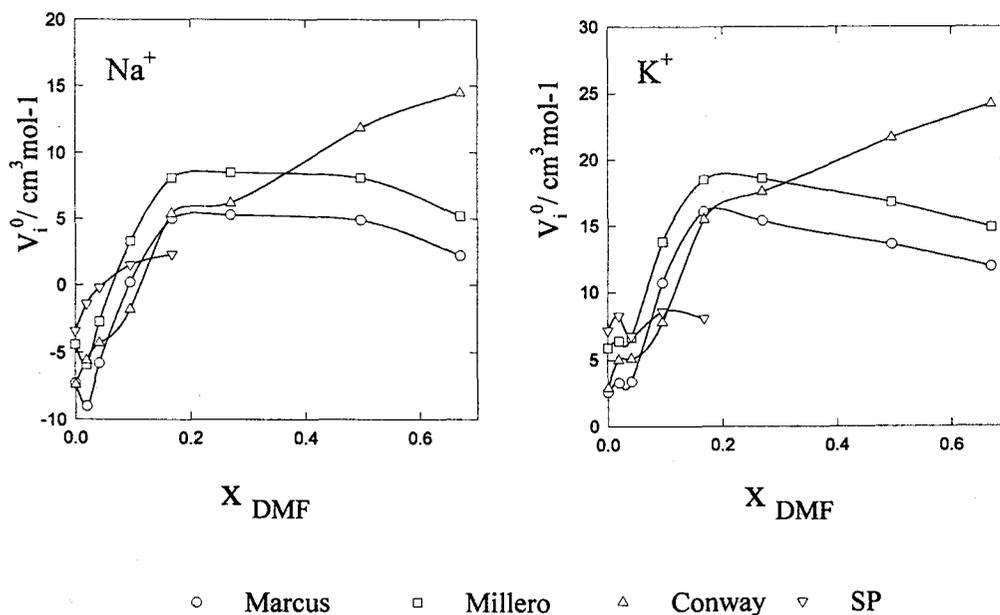


Figura 1. Variación de los volúmenes molares parciales a dilución infinita de los cationes K^+ y Na^+ con la x_{DMF} , obtenidos mediante diferentes métodos.

1.1.2. Iones Cl^- y Br^- .

En la figura 2 se muestran los $V_2^0(Cl^-)$ y del $V_2^0(Br^-)$ obtenidos con los mismos métodos de división que en el caso anterior. Se puede apreciar que las conclusiones anteriores también son válidas para ambos aniones. Destaca que los valores de V_2^0 para la $x_{DMF} = 0.1678$ obtenidos por el método SP para el iones Cl^- y el Br^- son superiores a los de los otros tres métodos, mientras que los correspondientes a los $V_2^0(Na^+)$ y $V_2^0(K^+)$ son los menores a la misma fracción molar.

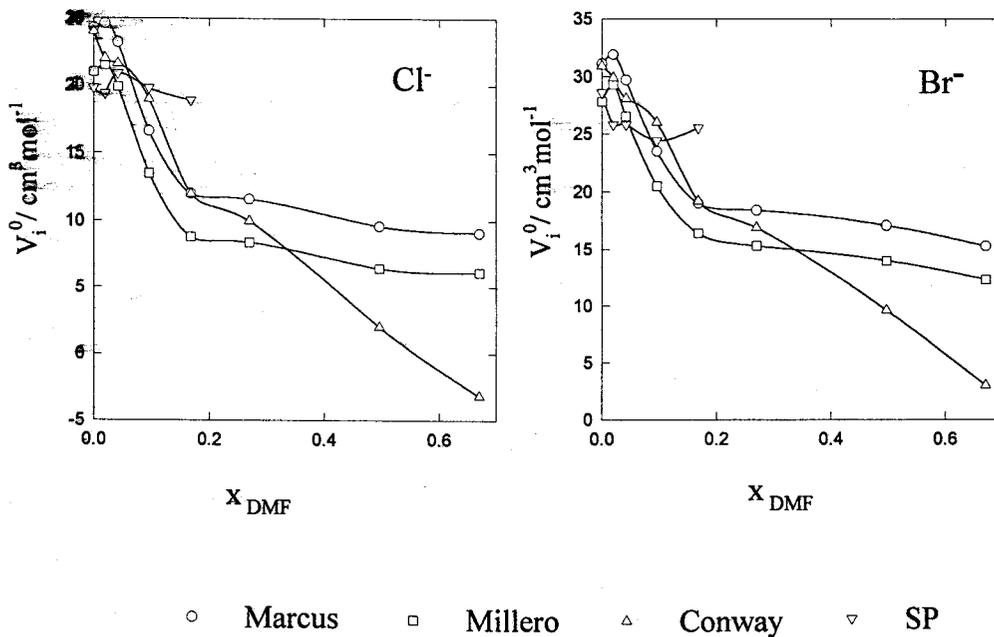


Figura 2. Variación de los volúmenes molares parciales a dilución infinita de los cationes Cl^- y Br^- con la x_{DMF} , obtenidos mediante diferentes métodos.

1.1.3. Iones Ph_4P^+ y BPh_4^- .

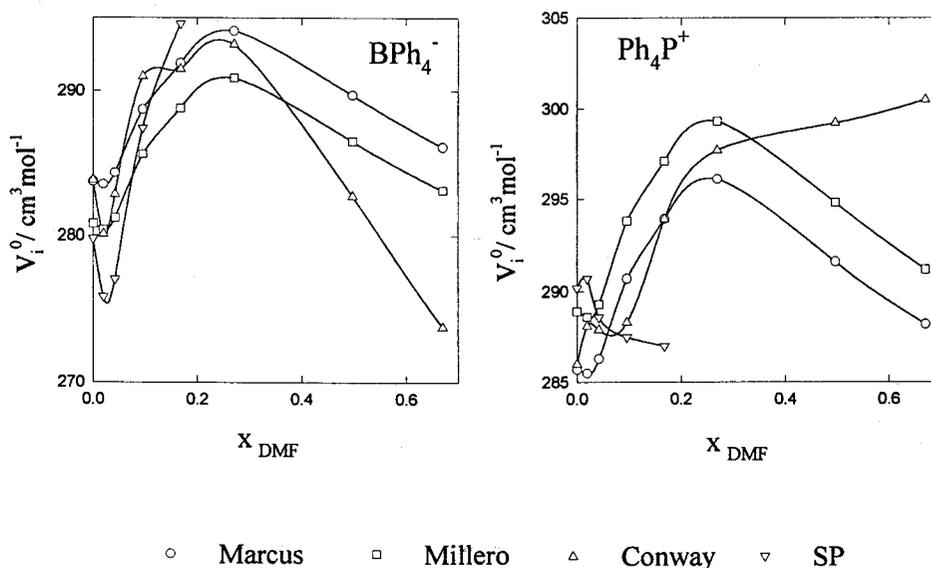


Figura 3. Variación de los volúmenes molares parciales a dilución infinita de los iones BPh_4^- y Ph_4P^+ con la x_{DMF} , obtenidos por los métodos citados.

En la figura 3 se representan los valores $V_2^0(\text{Ph}_4\text{P}^+)$ y $V_2^0(\text{BPh}_4^-)$ frente a la fracción molar de DMF. Estos iones son la base del cálculo para la contribución iónica en los métodos de Marcus y Millero.

Al igual que con los otros iones, hasta una $x_{\text{DMF}} = 0.2699$ todos los métodos conducen a resultados similares, con desviaciones del orden del 2.5 %. Sin embargo, en el caso del $V_2^0(\text{Ph}_4\text{P}^+)$, el método SP conduce a valores diferentes a los obtenidos con los otros tres métodos de división. Además, los volúmenes molares iónicos a dilución infinita no son iguales para estos dos iones hidrofóbicos en ninguna mezcla estudiada y tampoco mantienen la misma relación volumétrica. Por tanto, si para $x_{\text{DMF}} = 0.0955$ ó 0.1678 , el valor del $\Delta_t V^0(\text{TPTB})$ alcanza los valores de 9.7 y 16.1 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ respectivamente, según el método SP, la variación sería debida únicamente al BPh_4^- , pues el $V_2^0(\text{Ph}_4\text{P}^+)$ cambia muy poco para los diferentes disolventes.

1.1.4. Ecuación de Hepler.

A continuación se analizan los resultados obtenidos mediante los diferentes métodos usando la ecuación de Hepler⁵:

$$V_2(\text{ion}) = Ar^3 - B/r$$

donde el primer sumando del segundo miembro corresponde a la contribución geométrica y el segundo a la electrorestricción. A y B son constantes para cada disolvente y r es el radio iónico de Pauling⁶. Se ha representado $V_2 \cdot r$ frente a r^4 para las diferentes mezclas estudiadas.

Los V_i^0 iónicos escogidos fueron los obtenidos por los métodos de Marcus, Conway y SP, ignorando el de Millero debido a que los resultados son similares a los de Marcus.

MARCUS

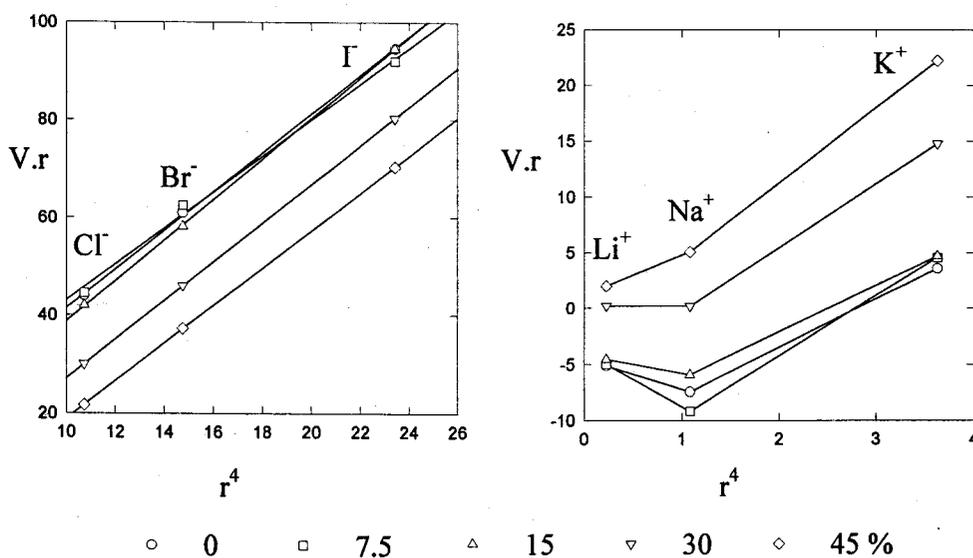


Figura 4. Aplicación de la ecuación de Hepler a los V_i^0 obtenidos por el método de Marcus.

Los valores de A y B fueron calculados únicamente en agua, puesto que se necesitarían al menos medidas de cuatro o cinco iones para minimizar el error en el ajuste. Los datos de A ($\text{cm} \cdot \text{A}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$) y B ($\text{cm}^3 \cdot \text{A} \cdot \text{mol}^{-1}$) que se proporcionan son el resultado del análisis de tres aniones (Cl^- , Br^- y I^-) y dos cationes (Na^+ y K^+).

		Bibliografía ^a	Marcus	Conway	SP
Cationes	A	4.7	4.3	4.5	3.6
	B	10	12	12	7
Aniones	A	4.7	3.9	3.8	4.5
	B	10	3	5	12

^a ref. 7.

Con el método de Marcus, A para los aniones en agua es 3.9 y el de B es 3, siendo los proporcionados por la bibliografía de 4.7 y 10 respectivamente. En las mezclas se encuentran rectas aproximadamente paralelas a la del agua para los haluros, con un valor de $V_2(\text{Br}^-)$ para un porcentaje de DMF del 7.5% ligeramente alto, aunque el resto de valores es congruente con lo esperado.

En los cationes se debe prescindir del Li^+ , que por sus características específicas no cumple con la ecuación de Hepler, alineándose mejor en el caso del agua^{7,8}. La

pendiente de la recta formada por los V_2 del Na^+ y K^+ es 4.3 y el valor de B, 12.0, que se acercan bastante a los valores de la bibliografía. Para el resto de mezclas los valores son los esperados, a excepción del $V_2^0(\text{Na}^+)$ en 7.5 % de DMF.

CONWAY

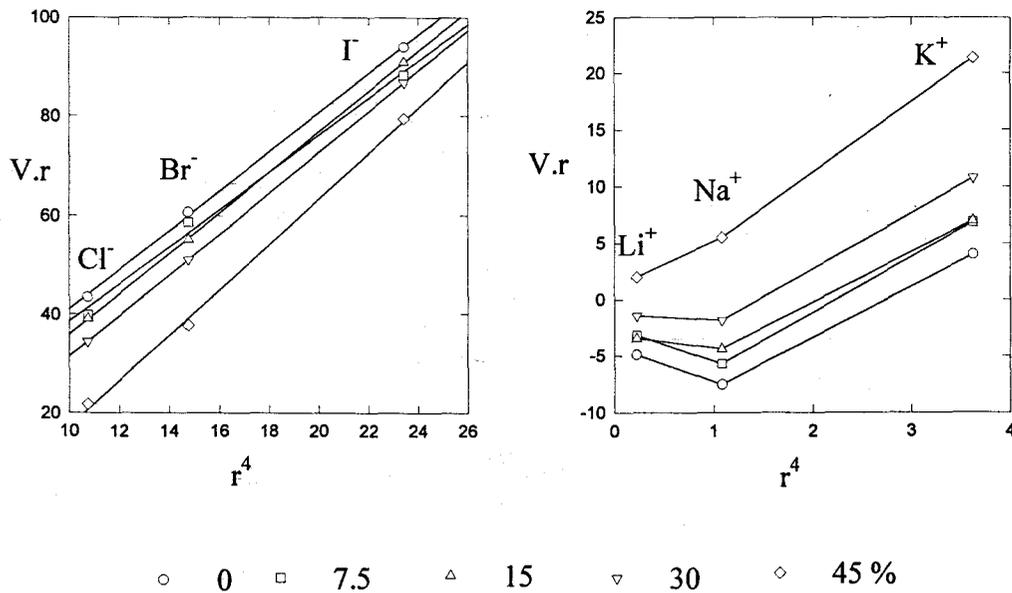


Figura 5. Aplicación de la ecuación de Hepler a los V_i^0 obtenidos por el método de Conway.

Aplicando la ecuación de Hepler a los V_i^0 obtenidos por el método de Conway, en agua se obtienen los resultados de $A = 4.5$ y $B = 12$ para los cationes y $A = 3.8$ y $B = 5.0$ para los aniones. En las mezclas se observa que, exceptuando aquella al 7.5%, la concordancia es aceptable, y revela que los resultados son similares a los obtenidos por otros métodos.

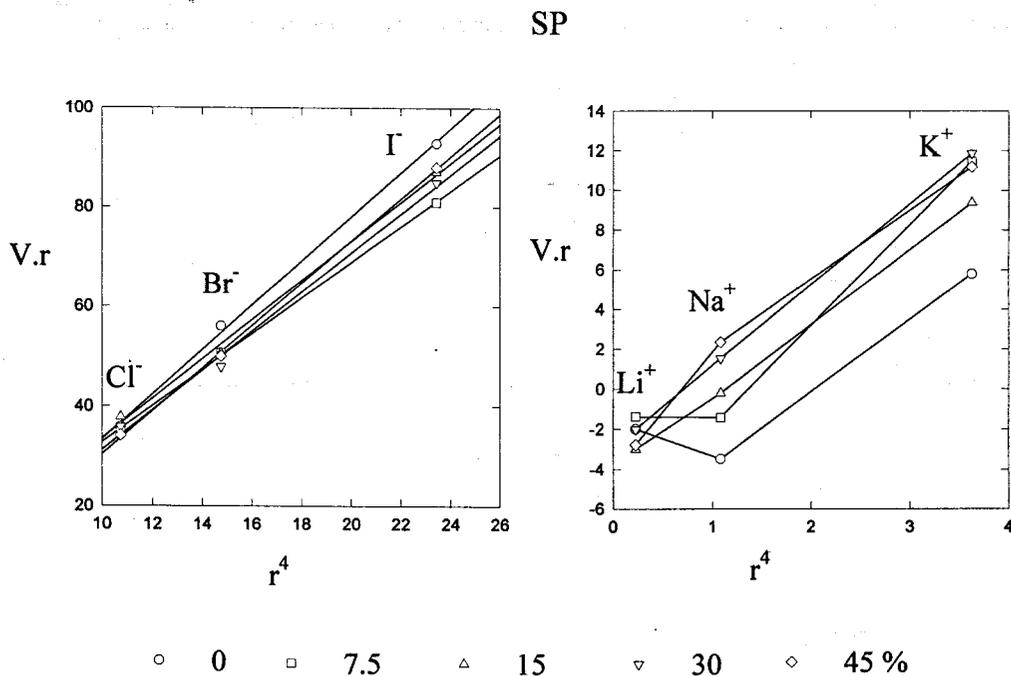


Figura 6. Aplicación de la ecuación de Hepler a los V_i^0 obtenidos por el método SP.

Al aplicar la ecuación de Hepler a los V_i^0 obtenidos por el método SP, en agua se obtienen valores de A de 3.6 para los cationes y 4.5 para los aniones y de B, 7.2 y 12.0 respectivamente. En las mezclas las rectas están más próximas, debido a que los V_i^0 obtenidos por este método tienen valores más parecidos, como ya se indicó en el apartado anterior; efecto que se aprecia más en los haluros. En los iones alcalinos, el valor del $V_2^0(K^+)$ para un 7.5 % de DMF es bastante superior al esperado, como se puede apreciar en la figura 6, lo que motiva que las gráficas se crucen en las diferentes mezclas.

1.2. Mezclas DMSO + H₂O.

En estas mezclas se han comparado los métodos de Marcus y Conway. En la figura 7 se representan los valores obtenidos para el $V_2(Br^-)$ por los dos métodos.

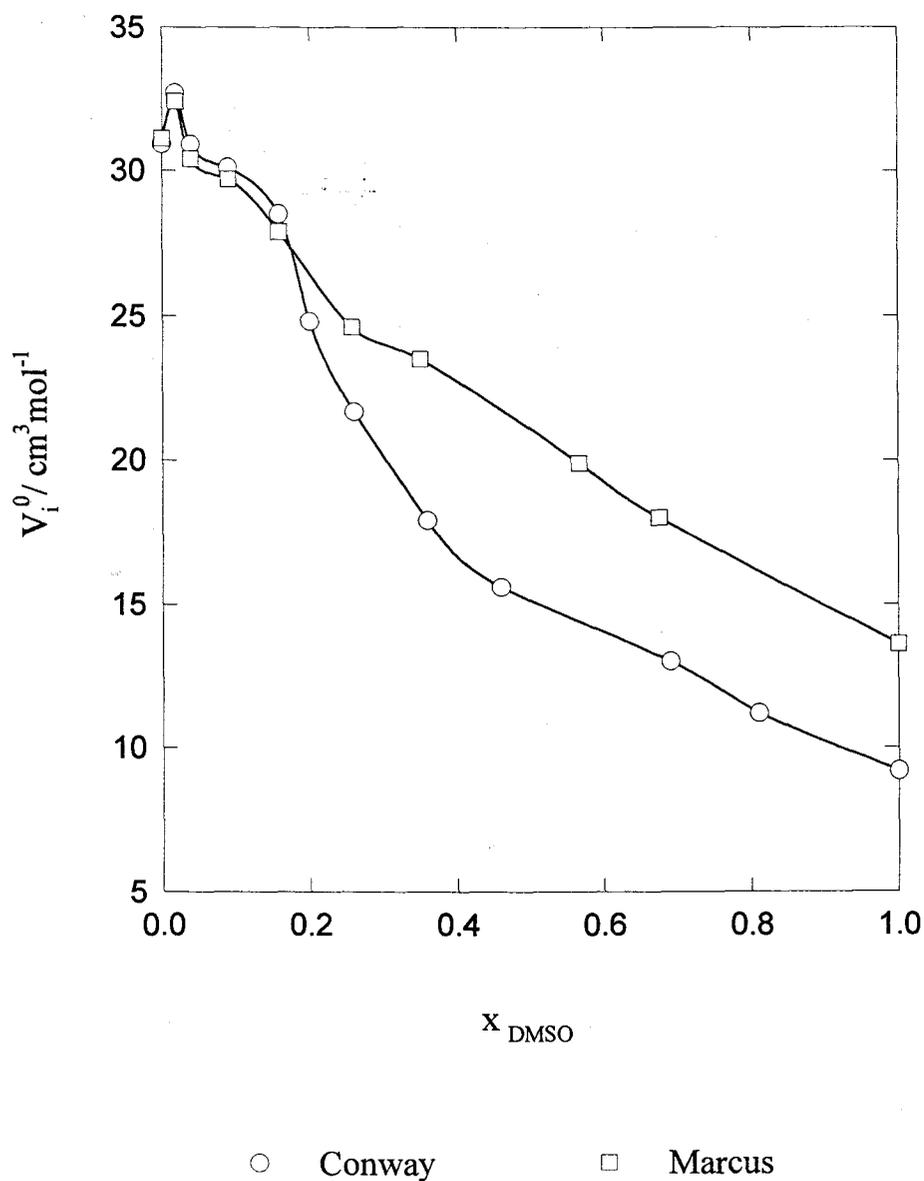


Figura 7. Variación del $V_2^0(\text{Br}^-)$, obtenido por los métodos de Conway y Marcus, frente a la x_{DMSO} .

Se pone de manifiesto lo siguiente:

1. Hasta una $x_{\text{DMSO}} \approx 0.2$ los dos métodos proporcionan resultados similares, de forma análoga a como ocurría en mezclas DMF + H_2O .

2. A partir de fracción molar 0.2, aún cuando los dos métodos mantienen diferencias significativas, guardan una tendencia común, a diferencia de las mezclas DMF + H₂O.

3. El $\Delta_i V^0$ (TATB) toma un valor apreciable de 10.7 cm³.mol⁻¹ a una $x_{\text{DMSO}} = 0.2570$, fracción molar a la que los dos métodos empiezan a proporcionar valores diferentes de V_i^0 .

4. En estas mezclas el método de extrapolación puede ser válido a fracciones molares de codisolvente menores de 0.2.

1.3. Mezclas TPA + H₂O.

En estas mezclas se han comparado los métodos de Conway y Marcus utilizando el valor obtenido del $V_2^0(\text{Br}^-)$. Los resultados están recogidos en la tabla siguiente:

Valores de $V_2^0(\text{Br}^-)$ en diferentes mezclas TPA + H₂O.

% TPA	2.5 %	5 %	7.5 %	10 %
Marcus	32.6	31.4	29.6	25.9
Conway	29.5 (2.5)	31.9 (2.2)	29.9 (1.8)	24.0 (6.3)

Se pone de manifiesto lo siguiente:

1. Aunque la mayor diferencia corresponde a un 2.5 % de TPA, está dentro de la incertidumbre prevista. Hay que tener en cuenta que el valor del $V_2^0(\text{Me}_4\text{NBr}) = 114.15$ cm³.mol⁻¹ y un aumento de 1 cm³.mol⁻¹, da lugar a una variación 1.2 cm³.mol⁻¹ en el valor del $V_2^0(\text{Br}^-)$.

2. En el resto de mezclas la diferencia es menor de 2 cm³.mol⁻¹.

3. En ningún caso los V_2^0 calculados por los dos métodos son significativamente diferentes.

Finalmente, se ha aplicado la ecuación de Hepler a los valores obtenidos siguiendo el método de Marcus. Los resultados se muestran en la figura 8.

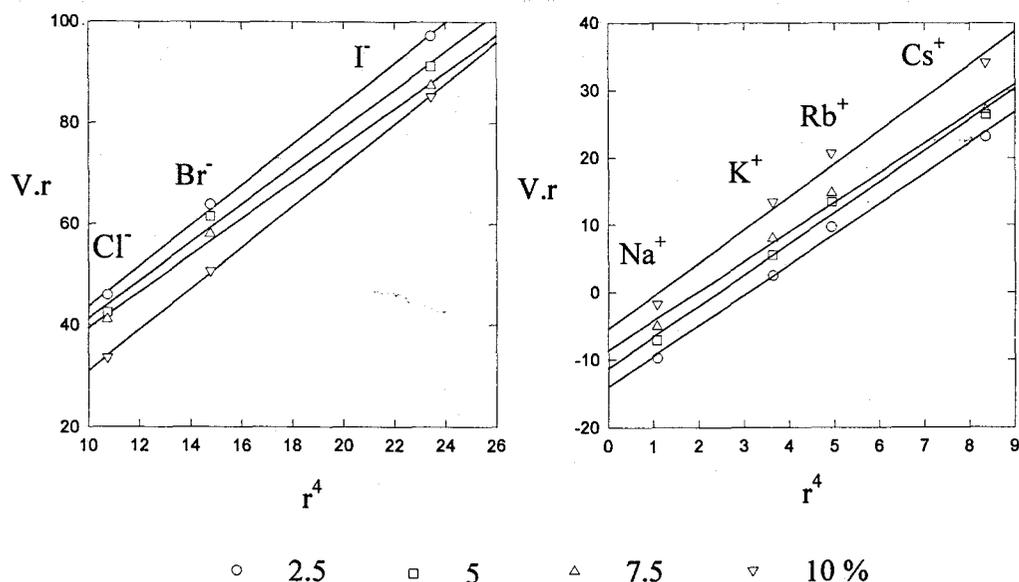


Figura 8. Volúmenes molares parciales iónicos a dilución infinita de haluros y metales alcalinos representados de acuerdo a la ecuación de Hepler, en mezclas TPA + H₂O.

Los valores obtenidos para A y B relativos a los aniones y a los cationes en las diferentes mezclas se recogen en la tabla que figura a continuación:

% TPA	CATIONES		ANIONES	
	A	B	A	B
2.5	4.5 (0.2)	-14 (1)	4.0 (0.1)	3 (2)
5.0	4.6 (0.3)	-11 (1)	3.8 (0.3)	3 (5)
7.5	4.4 (0.3)	-8 (2)	3.6 (0.2)	3 (3)
10.0	4.9 (0.4)	-5 (2)	4.0 (0,1)	-9 (1)

Los valores de A correspondientes a los cationes son ligeramente superiores a los de los aniones, lo que parece indicar que la contribución geométrica al volumen del ión solvatado es mayor en los cationes que en los aniones, modificándose poco para las diferentes mezclas, a excepción de la correspondiente al 10 % de TPA.

Al analizar los resultados obtenidos para B, se pone de manifiesto que, mientras para los cationes decrece en valor absoluto según aumenta el porcentaje de TPA, se mantiene constante para los aniones, salvo para en el 10% de TPA. La disminución de la constante dieléctrica con el incremento de TPA justificaría el comportamiento en los cationes, debido a que B es inversamente proporcional a ϵ . Sin embargo, parece que no

hay influencia en los aniones e incluso toma valores positivos. Este comportamiento de los aniones ha sido observado en el etilenglicol⁷.

2. Contribuciones iónicas.

2.1. Mezclas DMF + H₂O y DMSO + H₂O.

Hasta una $x_{\text{DMF}} \approx 0.2$ ($\approx 45\%$) cualquiera de los métodos utilizados proporciona resultados similares, como se puso de manifiesto en el apartado 1. Por encima de esta fracción molar desconocemos los resultados con el método SP, excepto en DMF y DMSO puros, que fueron estudiados por Zana et al.⁹⁻¹¹, mediante UVP. Por tanto, para poder globalizar los resultados en un solo método de división en contribuciones iónicas hemos escogido el método de Marcus. En el caso del TPA, sólo en la región rica en agua se ha podido estudiar, que es la única donde se disuelven los dos electrolitos de referencia necesarios para poder aplicar la aproximación TPTB.

Es interesante resaltar que los valores del volumen molar aparente del codisolvente en agua muestran las siguientes características:

1. La DMF tiene un $\phi_v^0 = 73.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ en agua, con un mínimo, $\phi_v = 73.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, a una $x_{\text{DMF}} = 0.1340$ ¹².

2. El DMSO tiene un $\phi_v^0 = 68.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, y un $\phi_v = 67.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ mínimo a un $x_{\text{DMSO}} = 0.1977$ ¹³.

Estos datos nos indican que en la región rica en agua de la mezcla DMF + H₂O, se produce una economía de espacios en relación al agua pura. Este efecto es más pronunciado en el caso de las mezclas DMSO + H₂O.

2.2. Metales alcalinos.

Como se observa en la figura 9, los $V_i^0(M^+)$ en DMF + H₂O crecen hasta alcanzar un máximo en torno a una $x = 0.2$ y posteriormente disminuyen. Esto parece indicar que para valores de $x < 0.2$ hay una interacción selectiva entre los cationes alcalinos y el agua. Al aumentar el porcentaje de DMF disminuye la electrorrestricción, como nos muestra la ecuación de Hepler, en la que disminuía el valor absoluto de B al crecer el porcentaje de codisolvente. Para $x > 0.2$, el decrecimiento puede ser achacado a la disminución de la co-esfera del catión, como consecuencia de la sustitución

progresiva de moléculas de agua por moléculas de DMF.

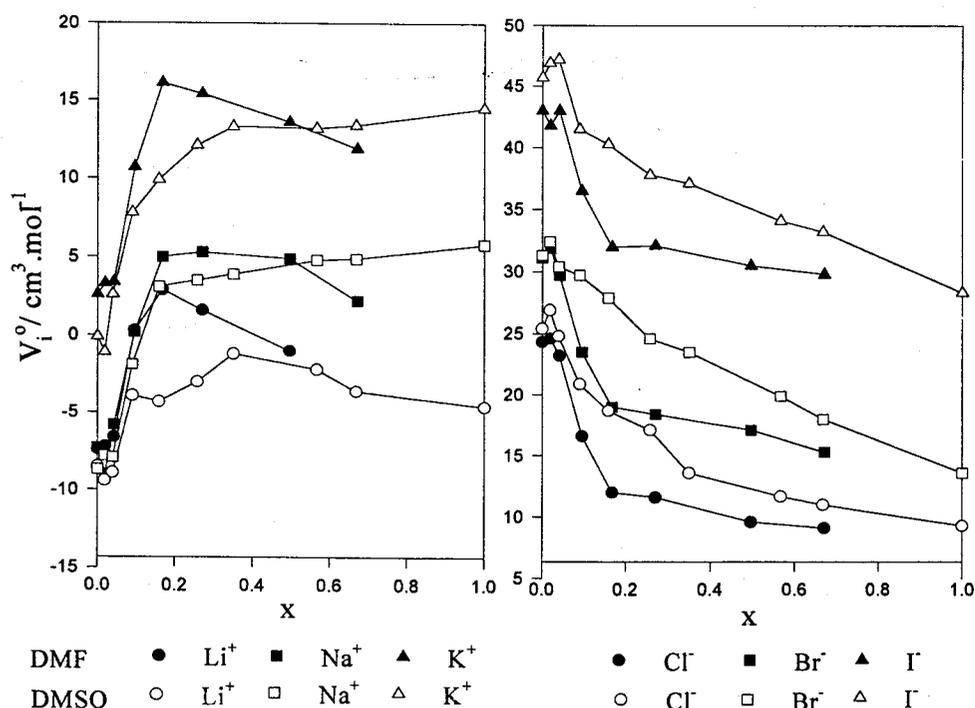


Figura 9. Variación de los volúmenes molares parciales iónicos a dilución infinita para los iones Li⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻, Br⁻ y I⁻ en mezclas DMF + H₂O y DMSO + H₂O.

La conducta de los iones alcalinos en mezclas acuosas de DMSO muestra algunas diferencias respecto a la observada en las mezclas acuosas de DMF. En primer lugar, los V_i^0 máximos son menores, lo que se puede explicar por el comportamiento del DMSO que disminuía el volumen de la mezcla. En segundo lugar, el máximo se genera a concentraciones de codisolvente más elevadas, lo que sería una consecuencia de la fracción molar a la que el DMSO hace mínimo el volumen de la mezcla. En regiones ricas en DMSO, el $V_2^0(\text{Na}^+)$ y el $V_2^0(\text{K}^+)$ crecen ligeramente, indicando con ello que un aumento en el porcentaje de DMSO no modifica el volumen de la co-esfera iónica y que las interacciones ión-disolvente no se modifican aunque cambie el porcentaje de codisolvente.

Estudios de $\Delta_t H^0$, $\Delta_t S^0$ e $\Delta_t G^0$ de diferentes electrolitos en mezclas DMSO + H₂O¹⁴ ponen de manifiesto que, a pesar de las diferencias en las interacciones de los electrolitos con DMSO y H₂O puros, en mezclas de ambos las funciones termodinámicas señaladas varían de manera uniforme al modificar el porcentaje de la mezcla.

Estos datos no están de acuerdo con los obtenidos por el método UVP^{9,10,15}, así, mientras el valor del $V_2^0(\text{Na}^+)$ en DMSO, que se obtiene por el método de Marcus, es de $5.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, el obtenido por UVP es $-9.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Algunos autores¹⁶, en base a datos de compresibilidad isoentrópica molar parcial de varios electrolitos en DMSO, se inclinan por los valores obtenidos mediante UVP. Por lo que sería interesante obtener las contribuciones iónicas individuales en mezclas con muy alto porcentaje de DMSO o DMF utilizando el método SP.

2.3. Haluros.

Los V_i^0 de los haluros en DMF + H₂O decrecen rápidamente hasta una x_{DMF} ligeramente inferior a 0.2, debido a la disminución de la interacción entre el agua y el anión al disminuir el porcentaje de agua. Posteriormente mantienen su valor, con lo que se pone de manifiesto la independencia del volumen iónico de la composición de disolvente; es decir, no hay interacciones ión haluro-DMF y las moléculas de esta última especie sustituyen a las del agua en la co-esfera iónica, sin modificar su volumen.

En mezclas DMSO + H₂O disminuye el $V_2^0(\text{X}^-)$ al aumentar la composición codisolvente, de forma casi lineal. Este comportamiento parece sugerir que no hay interacciones entre el anión y el DMSO, y que la co-esfera iónica va disminuyendo según decrece el porcentaje de agua en la mezcla.

2.4. Iones R₄N⁺.

El $V_2^0(\text{Me}_4\text{N}^+)$ en mezclas DMF + H₂O tiene un mínimo para una $x_{\text{DMF}} \approx 0.0196$. A partir de este valor alcanza un máximo en torno a $x_{\text{DMF}} \approx 0.2$, para disminuir progresivamente al decrecer la cantidad de agua en la mezcla. Si se supone que no hay interacciones eléctricas entre el catión y el agua, debido al gran tamaño del ión y a su débil campo eléctrico, la explicación podría deberse a la existencia de un efecto hidrofóbico. Este hecho parece sugerir que la presencia del Me_4N^+ estructura el disolvente, pasando de tener un $\phi_v(\text{DMF})$ mínimo a esa fracción molar, a disponer el citado catión de un V_2^0 máximo.

El comportamiento del Et_4N^+ es muy parecido, con la única salvedad que para x_{DMF} superiores a 0.2 no desaparece el efecto hidrofóbico, aunque sí decrece. En definitiva, el aumento de la cadena del radical alquilo parece que permite consolidar el efecto en regiones que ya no son ricas en agua.

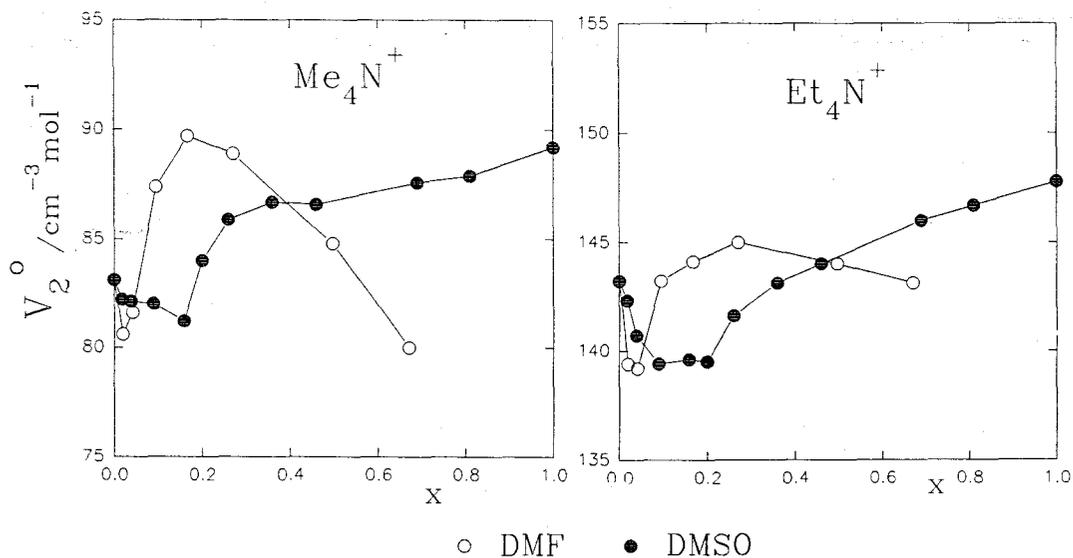


Figura 10. Variación de los volúmenes molares parciales iónicos a dilución infinita para Me_4N^+ y Et_4N^+ en mezclas DMF + H_2O y DMSO + H_2O .

Estos cationes tienen diferente comportamiento en mezclas DMSO + H_2O . Antes se había indicado que el ϕ_v (DMSO) era mínimo a una $x = 0.2$, en el intervalo de x_{DMSO} comprendido entre 0 y 0.2, los cationes se van introduciendo en la estructura del disolvente sin modificarla, pero a partir de esa fracción molar aparece un efecto hidrofóbico, que a diferencia de las mezclas DMF + H_2O , va creciendo con el aumento de DMSO en la mezcla.

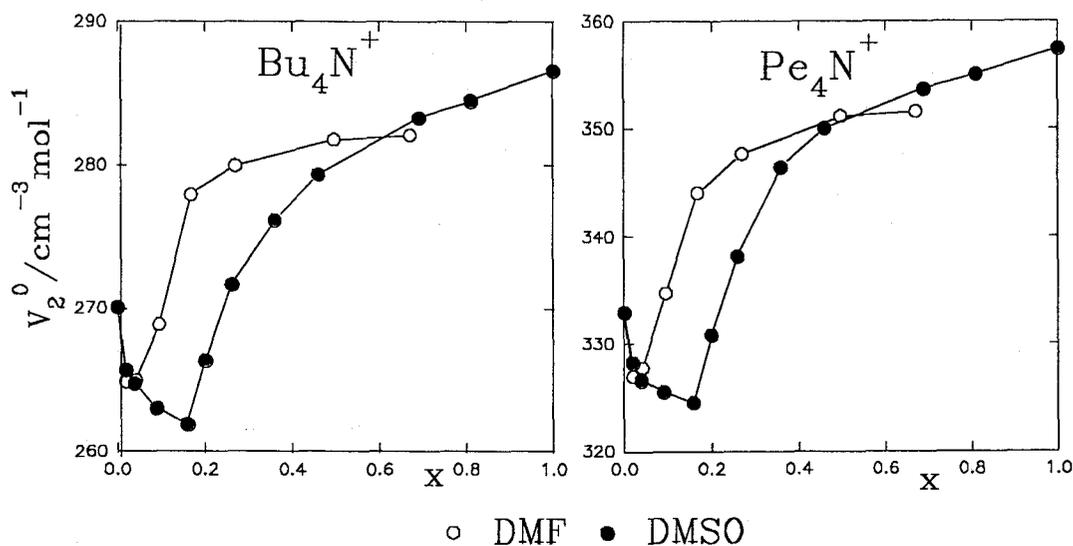


Figura 11. Variación de los volúmenes molares parciales iónicos a dilución infinita, en mezclas DMF + H_2O y DMSO + H_2O , de los iones Bu_4N^+ y Pe_4N^+ .

Los iones Pr_4N^+ , Bu_4N^+ y Pe_4N^+ confirman lo señalado anteriormente para el Et_4N^+ en ambos tipos de mezclas, con la diferencia que el $V_2^0(\text{R}_4\text{N}^+)$ en las mezclas DMF + H_2O sigue aumentando en la zona rica en DMF.

En definitiva, los efectos hidrófobicos comienzan a manifestarse a fracciones molares de codisolvente, DMF o DMSO, en las que la mezcla muestra un mínimo en la variación de $\phi_v(\text{codisolvente})$ en agua.

Finalmente, habría que señalar que los valores de $V_2^0(\text{R}_4\text{N}^+)$ en DMF y DMSO puros, obtenidos por el UVP, no coinciden con los aquí expuestos. El valor del $V_2^0(\text{Br}^-)$ ^{17,18} obtenido por este método en DMF es $22.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y en DMSO $29.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, mientras que el que obtenemos a partir del método de Marcus en DMSO es $13.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, por lo que si se aplica el principio de aditividad, los valores de $V_2^0(\text{R}_4\text{N}^+)$ generados por el UVP serían menores. La solución a este problema sería la apuntada en el apartado 2.2.

Durante algún tiempo, se mantuvo la idea que los valores $V_2^0(\text{R}_4\text{N}^+)$ correctos eran los obtenidos por el método de extrapolación^{19,20}, basándose en que se obtenían valores muy parecidos de $V_2^0(\text{R}_4\text{N}^+)$ en muchos disolventes orgánicos. Posteriormente se abandonó debido a consideraciones cualitativas y a imprecisiones significativas en la extrapolación¹.

2.5. Iones en TPA + H_2O .

Se han desdoblado los volúmenes molares parciales de los haluros alcalinos a dilución infinita en sus componentes iónicos, siguiendo el método de Marcus, para mezclas de TPA + H_2O de composición: 2.5, 5, 7.5 y 10 % en peso de TPA respectivamente.

Los resultados se muestran en la figura 13 e indican que, ni en los cationes, ni en los aniones, hay modificaciones importantes en su comportamiento volumétrico. En los aniones apenas se modifica el valor de V_2^0 con el aumento de TPA, mientras que en los cationes crece muy ligeramente. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos para las constantes de Hepler A y B en estas mezclas.

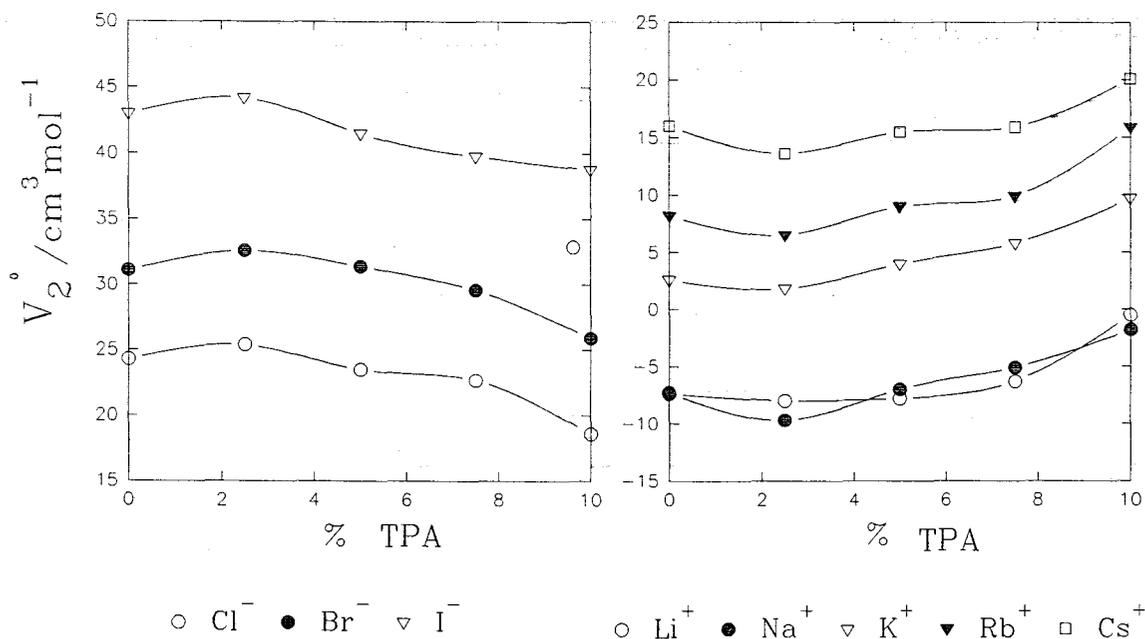


Figura 13. Variación de los volúmenes molares parciales a dilución infinita de haluros y metales alcalinos en mezclas TPA + H₂O.

Otras mezclas acuosas de alcoholes, tan diferentes como el metanol ²¹, proporcionan resultados parecidos para los haluros alcalinos, de tal forma que apenas hay variación para los V_i^0 en todo el rango de composición MeOH + H₂O. Como se puso de manifiesto en esta mezcla con el CaCl₂ ²², donde se observó que hasta un 30 % en peso de MeOH no hay una modificación sustancial del V_2^0 .

Las mezclas acuosas con otros alcoholes similares, como el TBA ²³, también presentan una estabilidad en el valor de su ϕ_v en la región rica en agua, aproximadamente hasta un 15 % para los haluros alcalinos, aunque hay que indicar que el estudio está hecho para disoluciones de electrolitos a 0.1 m y no a dilución infinita.

La conducta de los R₄NBr en mezclas TPA + H₂O no muestran variaciones significativas de V_2^0 con la composición de TPA. Prácticamente son iguales para todos los porcentajes de codisolvente (tabla 7).

TABLAS

Tabla 1. Volúmenes molares parciales a dilución infinita de iones ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) en mezclas DMF + H_2O a 25°C .

Criterio elegido:

$$V^0(\text{Ph}_4\text{P}^+) - V^0(\text{Ph}_4\text{B}^-) = 2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

x_{DMF}	Li^+	Na^+	K^+	Cl^-	Br^-	I^-	Ph_4P^+	Ph_4B^-
0.0196	-7.2	-9.0	3.3	24.6	31.9	41.8	285.5	283.5
0.0417	-6.6	-5.8	3.4	23.2	29.7	43.0	286.3	284.3
0.0955	0.3	0.2	10.7	16.6	23.5	36.5	290.7	288.7
0.1678	2.9	5.0	16.1	12.0	19.0	32.0	293.9	291.9
0.2699	1.6	5.3	15.4	11.6	18.4	32.1	296.1	294.1
0.4965	-1.0	4.9	13.6	9.6	17.1	30.5	291.6	289.7
0.6705	---	2.2	11.9	9.1	15.3	29.8	288.2	286.1

x_{DMF}	Me_4N^+	Et_4N^+	Pr_4N^+	Bu_4N^+	Pe_4N^+
0.0196	80.6	139.4	205.5	264.9	327.0
0.0417	81.6	139.2	205.2	265.0	327.8
0.0955	87.4	143.2	208.6	268.9	334.8
0.1678	89.7	144.1	211.3	278.0	344.1
0.2699	88.9	145.8	212.8	280.0	347.7
0.4965	84.8	144.0	214.4	281.8	351.2
0.6705	80.0	143.1	214.8	282.1	351.6

Tabla 2. Volúmenes molares parciales a dilución infinita ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) de iones en mezclas DMF + H_2O a 25°C

Criterio elegido:

$$\frac{V^0(\text{Ph}_4\text{P}^+)}{V^0(\text{Ph}_4\text{B}^-)} = \left(\frac{4.25}{4.21}\right)^3 = 1.0288$$

x_{DMF}	Li^+	Na^+	K^+	Cl^-	Br^-	I^-	Ph_4P^+	Ph_4B^-
0.0196	-4.1	-5.9	6.4	21.5	29.3	38.7	288.6	280.4
0.0417	-3.6	-2.7	6.7	19.9	26.5	39.7	289.3	281.2
0.0955	3.4	3.3	13.8	13.5	20.5	33.4	293.8	285.6
0.1678	6.1	8.1	18.5	8.8	16.4	28.7	297.1	288.8
0.2699	4.8	8.5	18.6	8.4	15.3	28.9	299.3	290.9
0.4965	2.2	8.1	16.8	6.4	14.0	27.3	294.8	286.5
0.6705	---	5.2	14.9	6.1	12.3	26.8	291.2	283.1

Discusión

Tabla 3. Determinación del $V^0(\text{Br}^-)$ por el método de Conway en mezclas DMF + H₂O.

$$V^0(\text{R}_4\text{NBr}) = A + B \cdot M(\text{R}_4\text{N}^+)$$

R = Me, Et, Pr, Bu y Pe; M (g.mol⁻¹)

X_{DMF}	$V^0(\text{Br}^-) / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$b / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	σ (V)
0.0196	29.9 (2.0)	1.10 (0.01)	1.5
0.0417	28.1 (2.3)	1.10 (0.01)	1.7
0.0955	25.9 (3.4)	1.10 (0.01)	2.6
0.1678	19.2 (5.0)	1.14 (0.02)	3.8
0.2699	16.9 (4.4)	1.16 (2.20)	3.5
0.4965	9.6 (3.9)	1.19 (1.93)	3.4
0.6598	3.5 (2.6)	1.21 (1.30)	3.4
0.6705	3.0 (2.5)	1.21 (1.24)	3.4
0.8299	-4.7 (1.7)	1.23 (0.01)	1.5
0.9858	-13.6(11.4)	1.24 (5.43)	3.5

Tabla 4. Determinación de volúmenes molares parciales iónicos a dilución infinita en mezclas DMF + H₂O, conociendo el $V_2^0(\text{Br}^-)$ por el método de Conway.

X_{DMF}	Li^+	Na^+	K^+	Cl^-	Br^-	I^-	Ph_4P^+	Ph_4B^-
0.0196	-4.6	-5.6	5.0	22.0	29.9	40.1	288.0	280.1
0.0417	-5.0	-4.3	5.1	21.6	28.1	41.3	282.8	282.8
0.0955	-2.1	-1.8	7.8	19.0	26.0	39.4	291.0	291.0
0.1678	2.9	5.4	15.5	12.0	19.2	36.1	291.5	291.5
0.2699	3.2	6.2	17.6	10.0	16.9	29.9	293.2	293.2
0.4965	6.6	11.9	21.7	2.0	9.6	22.4	282.7	282.7
0.6598		13.5			3.5			
0.6705		14.5	24.2	-3.2	3.0	17.5	300.2	273.8
0.8299		18.7	29.9		-4.7			

X_{DMF}	Me_4N^+	Et_4N^+	Pr_4N^+	Bu_4N^+	Pe_4N^+
0.0196	82.6	141.4	207.3	266.9	329.0
0.0417	83.2	140.8	206.8	266.6	329.4
0.0955	84.9	140.7	206.1	266.4	332.3
0.1678	89.5	143.9	211.1	275.7	343.9
0.2699	90.4	147.3	214.3	281.5	349.2
0.4965	92.3	151.5	221.9	289.3	358.7
0.6598	92.3	155.1	226.8	293.9	363.6
0.6705	92.3	155.4	227.1	294.4	363.9
0.8299	92.2	160.2	227.1	299.3	367.9

Tabla 5. Volúmenes molares parciales a dilución infinita ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) de iones en mezclas DMSO + H_2O a 25°C .

Criterio elegido: $V^0(\text{Ph}_4\text{As}^+) - V^0(\text{Ph}_4\text{B}^-) = 8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

x_{DMSO}	Li^+	Na^+	K^+	Cl^-	Br^-	I^-	Ph_4As^+	BPh_4^-
0.0	-8.5	-8.7	-0.1	25.4	31.3	45.7	293.1	285.1
0.0184	-9.4	-7.8	-1.1	26.9	32.4	46.9	287.4	279.4
0.0391	-8.9	-7.9	2.6	24.8	30.4	47.2	293.1	285.1
0.0899	-2.9	-1.9	7.8	20.9	29.7	41.5	291.7	283.7
0.1587	-4.3	3.1	9.9	18.7	27.9	40.3	291.8	283.8
0.2570	-3.0	3.5	12.1	17.1	24.6	37.8	298.5	290.5
0.3498	-1.2	3.9	13.3	13.6	23.5	37.1	299.1	291.1
0.5665	-2.2	4.8	13.2	11.7	19.9	34.1	298.4	290.4
0.6748	-3.6	4.9	13.4	11.0	18.0	33.2	297.1	289.1
1.0	-4.6	5.8	14.5	9.3	13.6	28.3	294.0	286.0

x_{DMSO}	Me_4N^+	Et_4N^+	Pr_4N^+	Bu_4N^+	Pe_4N^+
0.0184	82.2	142.3	205.3	265.7	328.3
0.0391	82.1	140.7	204.6	264.8	326.7
0.0899	83.1	139.4	201.5	263.1	325.6
0.1587	81.2	139.6	202.3	262.0	324.6

Tabla 6. Determinación del $V^0(\text{Br}^-)$ en mezclas DMSO + H_2O por el método de Conway.

$$V(\text{R}_4\text{NBr}) = V(\text{Br}^-) + b \cdot M(\text{R}_4\text{N}^+); \text{ R} = \text{Me, Et, Pr, Bu y Pe}; \text{ M} (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

x_{DMSO}	$V^0(\text{Br}^-) / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$b / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
0.0	30.6 (1.4)	1.116
0.0184	32.7 (0.7)	1.097
0.0391	30.9 (1.1)	1.093
0.0899	30.0 (1.8)	1.084
0.1587	28.5 (1.0)	1.086
0.2000	24.8 (3.5) ^a	1.106
0.2600	21.7 (4.2) ^a	1.131
0.3600	17.9 (5.2) ^a	1.163
0.4600	15.6 (4.9) ^a	1.181
0.6900	13.0 (4.5) ^a	1.193
0.8100	11.2 (4.3) ^a	1.198
1.0	9.2 (3.5) ^a	1.204

^a Obtenidos interpolando los valores del Pe_4NBr para esas fracciones molares en ref. 24 y 25.

Discusión

Tabla 7. Volúmenes molares iónicos a dilución infinita en mezclas TPA + H₂O.

Criterio elegido: $V^0(Ph_4P^+) - V^0(Ph_4B^-) = 2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

% peso TPA	2.5 %	5 %	7.5 %	10 %
Li ⁺	-8.0	-7.8	-6.3	-0.5
Na ⁺	-9.6	-7.0	-5.1	-1.8
K ⁺	1.8	4.0	5.8	9.7
Rb ⁺	6.5	9.0	9.9	15.9
Cs ⁺	13.6	15.5	15.9	20.1
Ph ₄ P ⁺	286.4	288.2	289.1	301.8
Me ₄ N ⁺	81.5	81.1	82.4	86.4
Et ₄ N ⁺	139.3	140.4	141.1	143.0
Pr ₄ N ⁺	205.3	204.2	205.0	207.6
Bu ₄ N ⁺	266.3	266.0	267.3	267.4
Pe ₄ N ⁺	330.8	323.1	326.6	332.3
Cl ⁻	25.4	23.5	22.7	18.6
Br ⁻	32.6	31.4	29.6	25.9
I ⁻	44.2	41.5	39.8	38.8
BPh ₄ ⁻	286.4	288.2	289.0	301.8

Referencias

- ¹ G. Hefter y Y. Marcus, *J. Solution Chem.*, **26**, 249 (1997).
- ² F.J. Millero, *J. Phys. Chem.*, **74**, 356 (1970).
- ³ B. Conway, R. Verrall y J. Desnoyers, *Trans Faraday Soc.*, **62**, 2738 (1966).
- ⁴ H. Hirakawa, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3452 (1987).
- ⁵ L.G. Hepler, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1426 (1957).
- ⁶ Y. Marcus, G. Hefter y T. Pang., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**, 1899 (1994).
- ⁷ R. Zana, G. Lage y C. Criss, *J. Solution Chem.*, **9**, 667 (1980).
- ⁸ P. Mukerjee, *J. Phys. Chem.*, **65**, 740 (1961).
- ⁹ K. Kale y R. Zana, *J. Solution Chem.*, **6**, 733 (1977).
- ¹⁰ R. Zana y E. Yeager, *J. Phys. Chem.*, **70**, 954 (1966).
- ¹¹ F. Kawaizumi y R. Zana, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1099 (1974).
- ¹² C. De Visser, G. Perron y J. Desnoyers, *J. Chem. Eng. Data*, **22**, 74 (1977).
- ¹³ C. De Visser, W. Heuvelsland, L. Dunn y G. Somsen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **74**, 1159 (1978).
- ¹⁴ B. Cox, R. Natarajan y W. Waghorne, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **75**, 1780 (1979).
- ¹⁵ R. Zana, G. Perron y J. Desnoyers, *J. Solution Chem.*, **9**, 667 (1980).
- ¹⁶ J. Lankford y C. Criss, *J. Solution Chem.*, **16**, 9 (1987).
- ¹⁷ R. Zana y E. Yeager, *J. Phys. Chem.*, **71**, 521 (1967).
- ¹⁸ F. Kawaizumi y R. Zana, *J. Phys. Chem.*, **78**, 627 (1974).
- ¹⁹ B. Krumgalz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **76**, 1887 (1980).
- ²⁰ B. Krumgalz, *J.C.S. Faraday Trans.*, **78**, 1327 (1982).
- ²¹ F. Kawaizumi, Y. Inoue y H. Nomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 510 (1991).
- ²² H. Nomura, F. Kawaizumi y Y. Miyahara, *Chem. Eng. Commun.*, **34**, 305 (1985).
- ²³ G. Hefter, J. Grolier y A. Roux, *J. Solution Chem.*, **18**, 229 (1989).
- ²⁴ E. García-Pañeda, C. Yanes, E. Muñoz y A. Maestre, *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 1149 (1996).
- ²⁵ P. Letellier, R. Gaboriaud y R. Schaal, *J. Chim. Phys.*, **77**, 1052 (1980).

CONCLUSIONES

Conclusiones.

1. Todos los métodos empleados en la obtención de contribuciones iónicas de haluros alcalinos, Ph_4PCl , NaBPh_4 y R_4NBr en mezclas $\text{DMF} + \text{H}_2\text{O}$ proporcionan valores V_i^0 similares hasta el 45 % de DMF.
2. Los métodos de Marcus y de Conway proporcionan valores similares de V_i^0 en mezclas $\text{DMSO} + \text{H}_2\text{O}$ si el porcentaje de codisolvente es inferior a un 45 %.
3. Los dos métodos citados anteriormente, también dan resultados parecidos en mezclas $\text{TPA} + \text{H}_2\text{O}$ en la región estudiada.
4. Los V_i^0 de los iones alcalinos en mezclas $\text{DMF} + \text{H}_2\text{O}$ y $\text{DMSO} + \text{H}_2\text{O}$ muestran tendencia a aumentar su valor hasta $x \approx 0.2$ (máximo empaquetamiento del disolvente), mientras que si $x > 0.2$ va disminuyendo ($\text{DMF} + \text{H}_2\text{O}$) o aumentando ligeramente ($\text{DMSO} + \text{H}_2\text{O}$).
5. Los V_i^0 de los haluros en mezclas $\text{DMF} + \text{H}_2\text{O}$ y $\text{DMSO} + \text{H}_2\text{O}$ decrecen con el aumento del porcentaje de codisolvente, aunque de manera diferente.
6. Los V_i^0 de los iones R_4NBr^+ en mezclas $\text{DMF} + \text{H}_2\text{O}$ y $\text{DMSO} + \text{H}_2\text{O}$ varían de forma análoga con el porcentaje de codisolvente.
7. Los V_i^0 de los cationes y aniones en mezclas $\text{TPA} + \text{H}_2\text{O}$ no varían significativamente en la región estudiada.
8. La similitud entre los diferentes métodos de división del V_2^0 en contribuciones iónicas en las mezclas acuosas con DMF y DMSO hasta un 45%, se puede deber a que las co-esferas iónicas están preferentemente constituidas por agua.

FOU I T/703



EUGENIO GARCIA PAJEDA
ESTUDIO DE VOLUMENES MOLARES PARCIALES ADILUCION
INFINITA DE ELECTROLITOS EN MEDIOS ACUOORGANICOS. ANALISIS DE
CONTRIBUCIONES IONICAS

SOBRESALIENTE CON LAUDE

4

DICIEMBRE

98

~~F. Garcia~~

~~J. Lopez~~

~~Director~~

M. Dolz

~~C. Pajeda~~

ESP