

Tesis de Posgrado

Conductividad de mezclas de electrolitos simétricos y asimétricos en solución acuosa

Bianchi, Hugo Luis

1990

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Bianchi, Hugo Luis. (1990). Conductividad de mezclas de electrolitos simétricos y asimétricos en solución acuosa. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2298_Bianchi.pdf

Cita tipo Chicago:

Bianchi, Hugo Luis. "Conductividad de mezclas de electrolitos simétricos y asimétricos en solución acuosa". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1990. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2298_Bianchi.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Tema de Tesis:

**Conductividad de Mezclas de
Electrolitos Simétricos y
Asimétricos en
Solución Acuosa**

Autor:

Hugo Luis Bianchi

Director de Tesis:

Roberto J. Fernández Prini

Lugar de trabajo:

Comisión Nacional de Energía Atómica
Av. del Libertador 8250 Capital Federal

Tesis presentada para optar al título de
Doctor en Ciencias Químicas

-1990-

2298

Desco expresar mi más sincero agradecimiento a:

E. Marceca, J. Alvarez, M. L. Japas y J. Guevara por la enorme ayuda en la corrección del manuscrito original.

El Departamento de Química de Reactores de la Comisión Nacional de Energía Atómica por permitir la concreción de los proyectos experimentales de este trabajo y a todo su personal por el constante apoyo en cada una de las tareas relacionadas con él.

Mis compañeros de trabajo de la división Fisicoquímica del moderador y refrigerante por las continuas discusiones que permitieron resolver cada uno de los problemas experimentales. Particularmente a E. Posadas pues sin su ayuda no hubiera sido posible la construcción del horno de alta temperatura y a H. Corti por sus enseñanzas en fisicoquímica experimental.

Agradezco especialmente a R. Fernández Prini por la capacitación profesional y científica que me ha brindado en estos años de trabajo y por su guía y constante apoyo durante la realización de este trabajo de investigación.

Índice General

1	Introducción	1
1	Antecedentes	1
2	Dependencia de la Conductividad a Dilución Infinita con la Temperatura	9
3	Objetivo de este Estudio	19
2	Tratamiento de Mezclas de Electrolitos Mediante Ecuaciones de Conductividad	22
1	Introducción Teórica	22
1.1	Ecuaciones Fundamentales	22
1.2	Aproximaciones en la Solución del Modelo	25
2	Método de Cálculo a Partir de Datos Experimentales	28
2.1	Concentraciones Iónicas en Electrolitos 1:1	31
2.2	Concentraciones Iónicas en Electrolito 2:1	32
2.3	Caso Electrolito Mezcla 1:1+2:1	33
3	Aproximaciones Debidas al Desarrollo en Serie	35
3	Medición de Conductividad a 25°C y Presión Atmosférica	41
1	Introducción	41
2	Procedimiento Empleado	44
2.1	Determinación del Título de las Soluciones	46
2.2	Cálculo de la Concentración de los Electrolitos	50
3	Calibración	51
3.1	Electrolito de Referencia	52

3.2	Determinación de las Constantes de las Celdas	53
4	Resultados Experimentales en Soluciones Diluidas a 25°C	57
1	Introducción	57
2	Resultados para el Sistema NaCl	58
3	Resultados para el Sistema BaCl ₂	59
4	Resultados para el Sistema NaCl -BaCl ₂	64
5	Resultados para el Sistema MgCl ₂	69
6	Resultados para el Sistema NaCl-MgCl ₂	74
5	Medición de Conductividad en Soluciones Concentradas	80
1	Introducción	80
2	Procedimiento Empleado	81
3	Cálculo de la Concentración de los Electrolitos	83
4	Resultados de Medidas de Conductividad Eléctrica en Soluciones Concentradas	85
4.1	Introducción	85
4.2	Resultados para Soluciones Concentradas de NaCl	85
4.3	Resultados para Soluciones Concentradas de MgCl ₂	86
4.4	Resultados para Soluciones Concentradas de Mezclas de NaCl y MgCl ₂	88
6	Sistema de Medición de Conductividad a Alta Temperatura	94
1	Introducción	94
2	Descripción del Equipo	96
2.1	Descripción de la Celda de Conductividad	96
2.2	Descripción del Horno Termostático	99
2.3	Descripción del Control de Temperatura	101
2.4	Lectura de Temperatura	109

7	Datos de Conductividad en Solución Acuosa a Alta Temperatura y 1,6 MPa	111
1	Introducción	111
2	Descripción Experimental	112
3	Resultados para el Sistema NaOH	115
4	Discusión de Datos Experimentales de NaOH	124
5	Resultados Sistema Ba(OH) ₂	127
6	Resultados Sistema Ba(OH) ₂ -NaOH	130
8	Conclusiones	133
1	Efecto Cassel-Wood en la Conductividad de Mezclas de Electrolitos	133
1.1	Introducción	133
1.2	Valores de los Coeficientes de Mezcla a Dilución Infinita	135
1.3	Valores de σ_0 y σ_1 para los Sistemas MgCl ₂ -NaCl y BaCl ₂ -NaCl	139
1.4	Análisis de los Resultados	141
2	Ecuaciones de Conductividad para Soluciones Diluidas	147
2.1	Introducción	147
2.2	Mezclas de Electrolitos Simétricos	147
2.3	Mezclas de Electrolitos Simétricos y Asimétricos	149
2.4	Intervalo de Aplicación de los Tratamientos Teóricos	152
2.5	Constante de Asociación de Electrolitos Asimétricos	153
3	Estudio a Alta Temperatura	155
3.1	Constante de Asociación a Alta Temperatura	155
3.2	Mezclas de Electrolitos a Alta Temperatura	156
3.3	Coefficiente de Fricción de Na ⁺ a Alta Temperatura	158
4	Conclusiones Finales	159
A	Desarrollo de la ecuación de Lee y Wheaton	161
1	Introducción .	161

2	Términos de Ley Límite: α_j^M y β_j^M	162
3	Términos $E_{1,j}^M$ y $E_{2,j}^M$	162
4	Término $J_{1,j}^M$	163
5	Término $J_{2,j}^M$	164
6	Término $E_j^{3/2M}$	165
7	Término $J_{3,j}^M$	166

**B Información Complementaria del Sistema NaCl-MgCl₂ en el Ambito
Concentrado 168**

Lista de Figuras

1.1	<i>Valores de producto de Walden para varios cationes en agua como función de su radio iónico.</i>	11
1.2	<i>Valores de Conductividad a dilución infinita de soluciones de NaCl . .</i>	15
1.3	<i>Viscosidad en función de la densidad para H₂O</i>	16
1.4	<i>Constante Dieléctrica estática en función de la densidad para H₂O</i>	16
1.5	<i>Producto de Walden en función de la densidad para el sistema NaCl .</i>	17
1.6	<i>Producto de Walden para varios iones como función de la temperatura a valores de densidad de líquidos.</i>	18
2.1	<i>Diagrama de Flujo del programa de cálculo de los parámetros de los electrolitos estudiados</i>	31
2.2	<i>Diferencias calculadas entre los valores de conductividad obtenidos mediante LW para NaCl y los obtenidos mediante el desarrollo para las aproximaciones indicadas en el texto</i>	37
2.3	<i>Diferencias calculadas entre los valores de conductividad obtenidos mediante LW para MgCl₂ y los obtenidos mediante el desarrollo para las aproximaciones indicadas en el texto</i>	39
3.1	<i>Diagrama de las celdas empleadas para las medidas de soluciones diluidas.</i>	43
3.2	<i>Dependencia de la resistencia medida en función de la frecuencia para las celdas empleadas en las medidas de soluciones diluidas. Donde $\Delta\% = 100(R - R_{\infty})/R_{\infty}$ y ω frecuencia en Hz</i>	45

3.3	<i>Diagrama del sistema de titulación potenciométrica de cloruros por precipitación de cloruro de plata. Se observa la celda termostatzada y el electrodo de referencia con sus dos cámaras .</i>	49
3.4	<i>Figura describiendo las medidas realizadas de constante de celda empleando NaCl como electrolito de referencia</i>	54
4.1	<i>Comparación datos de conductividad eléctrica de NaCl contra la bibliografía.</i>	61
4.2	<i>Datos de BaCl₂ informados como diferencias al mejor ajuste de datos empleando LW.</i>	63
4.3	<i>Valores de conductividad eléctrica de mezclas de NaCl-BaCl₂</i>	64
4.4	<i>Valores experimentales para la mezcla del sistema NaCl-BaCl₂ correspondiente a $f_{\text{NaCl}} = 0,25$.</i>	67
4.5	<i>Valores experimentales para la mezcla del sistema NaCl-BaCl₂ correspondiente a $f_{\text{NaCl}} = 0,50$.</i>	67
4.6	<i>Valores experimentales para la mezcla del sistema NaCl-BaCl₂ correspondiente a $f_{\text{NaCl}} = 0,75$.</i>	67
4.7	<i>Valores experimentales de d para las mezclas del sistema NaCl-BaCl₂ que describen mejor los datos</i>	68
4.8	<i>Datos de MgCl₂ informados como diferencias al mejor ajuste de datos empleando la ecuación de Lee y Wheaton</i>	71
4.9	<i>Diferencias entre los datos informados por distintos autores para el sistema MgCl₂</i>	72
4.10	<i>Valores experimentales para las mezclas del sistema NaCl-MgCl₂.</i>	75
4.11	<i>Valores experimentales para la mezcla del sistema NaCl-MgCl₂ correspondiente a $f_{\text{NaCl}} = 0,25$.</i>	77
4.12	<i>Valores experimentales para la mezcla del sistema NaCl-MgCl₂ correspondiente a $f_{\text{NaCl}} = 0,50$.</i>	77

4.13	<i>Valores experimentales para la mezcla del sistema NaCl-MgCl₂ correspondiente a $f_{\text{NaCl}} = 0,75$.</i>	77
4.14	<i>Valores experimentales de d para las mezclas del sistema NaCl-MgCl₂. Los valores informados son los que describen mejor los datos experimentales .</i>	79
5.1	<i>Diagrama de las celdas empleadas para las medidas de soluciones concentradas. Ambas celdas fueron construidas con cámaras de mezcla para evitar efecto Soret.</i>	81
5.2	<i>Valores de conductividad de NaCl concentrado según varios autores</i>	86
5.3	<i>Gráfico de las diferencias observadas entre los valores informados por otros autores y datos propios para MgCl₂.</i>	88
5.4	<i>Valores de conductividad de soluciones acuosas de NaCl, MgCl₂ y sus mezclas. en el ámbito concentrado</i>	89
5.5	<i>Valores exceso de conductividad para las mezclas empleando $p : f_{\text{NaCl}}$ y $t : I$</i>	91
5.6	<i>Valores conductividad de exceso para el caso de $p : X_{\text{NaCl}}$ y $t : M$</i>	91
5.7	<i>Valores exceso calculados para las mezclas medidas donde $p : f_{\text{NaCl}}$ y $t : I$</i>	93
6.1	<i>El esquema muestra un corte longitudinal de la celda de conductividad de alta temperatura donde se puede observar la distribución espacial de los elementos que la componen.</i>	97
6.2	<i>Diagrama mostrando el sistema completo de inyección de la solución y control de presión.</i>	98
6.3	<i>Disposición del agitador, aislación del horno y celda de medida . . .</i>	99
6.4	<i>Arquitectura del sistema montado. La computadora (1720A) y su interface I-EEE 488, los periféricos empleados son una impresora (PR), dos multímetros digitales (DM), un barredor (SC) y una red de interruptores (SIW)</i>	102

6.5	<i>Diagrama de la fuente de corriente empleada en el control de temperatura. Los integrados empleados responden a la estabilidad necesaria (corrimiento < 10 ppm/°C) al igual que el resistor de precisión</i>	102
6.6	<i>Diagrama mostrando el conversor digital-analógico y el oscilador controlado por tensión que manejan el control de potencia optoacoplado. .</i>	103
6.7	<i>Diagrama mostrando la secuencia lógica del programa de control PID.</i>	107
7.1	<i>Valores experimentales de conductividad eléctrica de soluciones acuosas de NaOH para varias temperatura</i>	116
7.2	<i>Gráfico de dispersión de los datos experimentales para 75° C, informados como diferencia porcentual al mejor ajuste según la ecuación de Fuoss-Hsia y Fernández Prini.</i>	120
7.3	<i>Gráfico de dispersión de los datos experimentales para 100° C, informados como diferencia porcentual al mejor ajuste según la ecuación de Fuoss-Hsia y Fernández Prini.</i>	121
7.4	<i>Gráfico de dispersión de los datos experimentales para 150° C, informados como diferencia porcentual al mejor ajuste según la ecuación de Fuoss-Hsia y Fernández Prini.</i>	122
7.5	<i>Gráfico de dispersión de los datos experimentales para 200° C, informados como diferencia porcentual al mejor ajuste según la ecuación de Fuoss-Hsia y Fernández Prini.</i>	123
7.6	<i>Gráfico de dispersión de los datos experimentales de Ba(OH)₂, informados como diferencia porcentual al mejor ajuste empleando la ecuación de Lee y Wheaton.</i>	129
7.7	<i>Gráfico de los datos experimentales para 75° C del sistema Ba(OH)₂-NaOH</i>	131
7.8	<i>Gráfico de los datos experimentales para 100° C del sistema Ba(OH)₂-NaOH</i>	132

7.9	<i>Gráfico de los datos experimentales para 150° C del sistema Ba(OH)₂-NaOH</i>	132
8.1	<i>Valores de Ω vs $(1-2Y_{\text{NaCl}})$, para algunas concentraciones características.</i>	142
8.2	<i>Valores de σ_0 vs raíz de fuerza iónica, para los dos sistemas estudiados</i>	143
8.3	<i>Valores de σ_1 vs raíz de fuerza iónica, para los dos sistemas estudiados</i>	143
8.4	<i>Valores de σ'_1 vs raíz de fuerza iónica, calculados por Zhong y Friedman mediante un modelo para soluciones acuosas de LiCl y MnCl₂</i>	144
8.5	<i>Valores de σ'_1 vs raíz de fuerza iónica, para los dos sistemas estudiados</i>	144
8.6	<i>Valores de d para mezclas de LiCl-KCl en H₂O a 25° C</i>	149
8.7	<i>Valores de d para mezclas de NaCl-MgCl₂ y NaCl-BaCl₂ en H₂O a 25° C empleando la ecuación de Quint y Viallard con $J_2=0$</i>	151
8.8	<i>Valores de $\ln K$ obtenidos a partir de medidas de conductividad eléctrica como función de $1/T$</i>	157
8.9	<i>Coefficiente de fricción del ion sodio a varias temperaturas</i>	159

Lista de Tablas

1.1	<i>Tabla de propiedades de agua relacionadas con propiedades de transporte</i>	14
2.1	<i>Análisis de los valores de los parámetros calculados para NaCl en cada una de las aproximaciones indicadas</i>	38
2.2	<i>Análisis de los valores de los parámetros calculados para MgCl₂ en cada una de las aproximaciones indicadas</i>	39
3.1	<i>Tabla de los parámetros empleados para el calculo de densidad de las mezclas estudiadas</i>	51
3.2	<i>Tabla de datos de Shedlosky para NaCl referidos a los nuevos estandares de conductividad propuestos por Marsh</i>	53
3.3	<i>Datos de calibracion celda A1</i>	55
3.4	<i>Datos de calibracion celda A2</i>	56
3.5	<i>Datos de calibracion celda B</i>	56
4.1	<i>Relación entre las distintas escalas de concentración y composición . .</i>	58
4.2	<i>Comparación parámetros para NaCl empleando la ecuacionón de Fuoss-Hsia y Fernández Prini</i>	58
4.3	<i>Datos de conductividad eléctrica de NaCl</i>	60
4.4	<i>Parámetros de los ajustes para NaCl</i>	61
4.5	<i>Datos de conductividad eléctrica de BaCl₂ a 25° C</i>	62
4.6	<i>Análisis de datos de conductividad eléctrica de BaCl₂</i>	62
4.7	<i>Datos de conductividad eléctrica de mezclas de NaCl-BaCl₂</i>	65
4.8	<i>Análisis de los datos de conductividad eléctrica de mezclas de NaCl-BaCl₂</i>	66

4.9	<i>Datos de conductividad eléctrica de MgCl₂</i>	70
4.10	<i>Análisis de los datos de conductividad eléctrica de MgCl₂</i>	70
4.11	<i>Valores interpolados de conductividad eléctrica de MgCl₂ en el ámbito diluido</i>	74
4.12	<i>Datos de conductividad eléctrica de mezclas de NaCl-MgCl₂</i>	76
4.13	<i>Análisis de conductividad eléctrica de mezclas de NaCl-MgCl₂</i>	78
5.1	<i>Tabla de datos de calibración de las celdas de soluciones concentradas</i>	82
5.2	<i>Parámetros empleados en la ecuación 5.1 para densidad de NaCl y MgCl₂</i>	84
5.3	<i>Datos de densidad empleados para calcular concentración de las mezclas concentradas debidos a D. G. Miller y colaboradores. .</i>	84
5.4	<i>Datos de conductividad eléctrica de soluciones concentradas de NaCl .</i>	85
5.5	<i>Datos de conductividad de MgCl₂</i>	87
5.6	<i>Datos de conductividad de soluciones acuosas de mezclas de NaCl y MgCl₂</i>	90
5.7	<i>Datos de interpolación de conductividad de mezclas concentradas de NaCl y MgCl₂</i>	92
6.1	<i>Valores de tensión de línea adecuados para cada temperatura y valores de calibración del termorresistor empleado para la medida de temperatura.</i>	109
7.1	<i>Valores de constante dieléctrica, viscosidad y parámetro de Bjerrum para las temperaturas de interés y 1.6 MPa</i>	115
7.2	<i>Parámetros empleados para el cálculo de densidades de NaOH a alta temperatura</i>	117
7.3	<i>Valores de conductividad eléctrica de NaOH para 75° C</i>	117
7.4	<i>Valores de conductividad eléctrica de NaOH para 100° C</i>	118
7.5	<i>Valores de conductividad eléctrica de NaOH para 150° C</i>	118
7.6	<i>Valores de conductividad eléctrica de NaOH para 200° C</i>	119

7.7	<i>Análisis de los datos de NaOH de alta temperatura empleando la ecuación de Fuoss-Hsia y Fernández Prini</i>	. 124
7.8	<i>Análisis de los datos de NaOH de alta temperatura empleando la ecuación de Lee y Wheaton</i>	. 125
7.9	$\Lambda^\infty(\text{NaOH})$ para datos de Noyes et al. y Marshall et al. empleando la ecuación de Fuoss-Hsia y Fernández Prini	. 126
7.10	<i>Parámetros empleados para el cálculo de densidades de Ba(OH)₂ a alta temperatura</i>	. 127
7.11	<i>Valores de conductividad eléctrica de Ba(OH)₂</i>	. 128
7.12	<i>Análisis de los datos de Ba(OH)₂ de alta temperatura empleando la ecuación de Lee y Wheaton</i>	. 128
7.13	<i>Valores de conductividad eléctrica de la mezcla Ba(OH)₂-NaOH para composición $f_{\text{NaOH}} = 0,5$.</i>	. 130
7.14	<i>Valores de d para la mezcla de NaOH y Ba(OH)₂ de composición $f_{\text{NaOH}}=0,5$ entre 75 y 150°C</i>	. 131
8.1	<i>Valores de Ω para el sistema BaCl₂-NaCl empleando la ecuación de Lee y Wheaton desarrollada</i>	. 140
8.2	<i>Valores de Ω para el sistema MgCl₂- NaCl empleando la ecuación de Lee y Wheaton desarrollada</i>	. 141
8.3	<i>Valores de σ_0 y σ_1 para los sistemas estudiados</i>	. 145
8.4	<i>Análisis de datos experimentales de LiCl en solución acuosa a 25°C</i>	. 148
8.5	<i>Ambito de aplicación de las ecuaciones de conductividad en solución acuosa a 25°C.</i>	. 152
8.6	<i>Valores de tamaño de par asociado</i>	. 154
8.7	<i>Valores de constante de asociación como función de la temperatura.</i>	. 155
8.8	<i>Valores de tamaño del par asociado según la ecuación de Bjerrum</i>	. 156
8.9	<i>Valores de d para mezclas a alta temperatura</i>	. 157
B.1	<i>Datos de conductividad de mezclas NaCl-MgCl₂</i>	. 169

B.2	<i>Datos experimentales de NaCl y MgCl₂</i>	170
B.3	<i>Datos de conductividad interpolados para NaCl y MgCl₂</i>	170

Lista de Símbolos

a	Radio iónico
b	Parámetro de la ecuación de Pitzer
B	Coefficiente de la ecuación de Pitzer
C	Concentración en moles de carga/dm ³
c_i	Concentración molar del ion i
d	Parámetro de máximo acercamiento entre iones
d_0	Densidad de solvente
e	Carga eléctrica elemental
$E, E^{3/2}$	Coefficientes de la ecuación de conductividad
$Ei\{x\}$	Integral exponencial
f_{ji}	Función de distribución de los iones i en la atmósfera iónica de iones j
F	Constante de Faraday
F_c	Fraccción de potencia de calefacción
f_{NaCl}	Composición de la mezcla como fracción de moles de carga
$g_n(I)$	Coefficiente de mezclado para G^{exc}
$h_n(I)$	Coefficiente de mezclado para $\Delta_m H$
HPLC	Cromatografía líquida de alta presión
I	Fuerza iónica estequiométrica
I	Fuerza iónica de la solución
J_1, J_2	Coefficientes de la ecuación de conductividad
K	Constante de celda de conductividad
K_{ji}	Fuerza sobre el ion j debido al ion i
k_i	Fuerza sobre el ion i debida al campo eléctrico externo
K_A	Constante de asociación
K_{prop}	Constante proporcional del control PID
$K_{integral}$	Constante integral del control PID
$K_{derivativa}$	Constante de derivativa del control PID
M	Concentración molar en moles de soluto
m	molalidad
\tilde{m}	Concentración en moles por kg de solución

n_i	Concentración numérica de la especie i por cm^3 de solución
n_{ji}	Concentración numérica de iones i en la atmósfera iónica de un ion j
p	Concentración
q	Factor de simetría del electrolito
q	Parámetro de Bjerrum
t_i	Número de transporte del ion i
R	Radio cristalográfico de un ion
R_{HO}	Parámetro de Hubbard Onsager para un ion
R'	Resistencia eléctrica a frecuencia infinita corregida por la conductividad del solvente
R_0	Contribución del solvente a la resistencia de la celda
$R(\omega)$	Resistencia eléctrica de la celda a la frecuencia ω
R_c	Resistencia del calefactor
S	Coefficiente de la ecuación de conductividad
S_ϕ	Pendiente de ley límite para los volúmenes parciales molares
T	Temperatura
t	Composición
V_ϕ^∞	Volumen parcial molar a dilución infinita
v_{ji}	Velocidad del ion i en la atmósfera iónica del ion j
W	Potencia eléctrica
X	Campo eléctrico externo
X_{NaCl}	Fracción molar de la mezcla
Y	Conductividad exceso
Y_{NaCl}	Composición de la mezcla en fracción de fuerza iónica
Y_{Na^+}	Composición de la mezcla en fracción de fuerza iónica de cationes
z_i	Número de carga de la especie i
δ	Densidad de la solución
γ_i	Coefficiente de actividad de la especie i
Γ	Constante de Euler
ϵ, ϵ_0	Constante dieléctrica estática
$\epsilon(\infty)$	Constante dieléctrica a frecuencia infinita
η	Viscosidad del solvente
κ	Inversa de la distancia de Debye y es proporcional a $I^{1/2}$

Λ	Conductividad del electrolito
Λ^∞	Conductividad del electrolito a dilución infinita
Λ^*	Conductividad del electrolito descontando ley límite
λ_i	Conductividad del ion i
λ_i^∞	Conductividad del ion i a dilución infinita
ω_i	Mobilidad absoluta del ion i
Ω	Conductividad específica exceso definida en ecuación 8.4
Ω'	Conductividad específica exceso definida en ecuación 8.14
σ	Desviación estandar
σ	Conductividad específica
$\sigma_0(I)$	Coefficientes de mezclado para conductividad de orden cero
$\sigma_1(I)$	Coefficientes de mezclado para conductividad de primer orden
Θ	Resistencia térmica del horno
ξ	Coefficiente de fricción
ξ_s	Coefficiente de fricción de Stokes
$\Delta\xi$	Coefficiente de fricción residual

Capítulo 1

Introducción

1 Antecedentes

Los principios fundamentales de la teoría moderna de electrolitos se establecen a fines del siglo XVIII a partir de las contribuciones de van't Hoff [1]. El análisis de experiencias de descenso crioscópico, ascenso ebulloscópico y presión osmótica realizado sobre soluciones capaces de conducir la corriente eléctrica, diferencian a éstas como una clase especial de sistemas.

La teoría de soluciones aplicada por van't Hoff emplea una analogía entre las partículas de soluto y las moléculas de un gas imperfecto donde el solvente proporciona el volumen del sistema. Del mismo modo que en las teorías clásicas, se introduce un factor de corrección i para dar cuenta de las discrepancias observadas entre esta teoría y los datos experimentales.

Más tarde, Arrhenius [2] explica las observaciones anteriores postulando la presencia de entidades cargadas en solución. Su teoría de disociación iónica se formaliza a través de un estudio basado en propiedades coligativas y de transporte de soluciones de electrolitos.

Esta teoría atribuye el descenso de la conductividad eléctrica al aumentar la concentración exclusivamente a la existencia de un equilibrio de asociación entre iones. Asimismo los factores i de van't Hoff son interpretados de la misma forma.

Independientemente, Kohlrausch [3], a partir de un estudio sistemático de varios

electrolitos, formula empíricamente la ley límite de la conductividad eléctrica de soluciones diluidas y la ley de migración independiente para los iones a dilución infinita.

La hipótesis de Arrhenius resulta insuficiente para el caso de electrolitos totalmente disociados, puesto que no es capaz de explicar la dependencia lineal de la conductividad eléctrica con la raíz cuadrada de la concentración observada por Kohlrausch.

A principios de siglo ya se acepta que la interacción electrostática entre los iones es la responsable de la disminución de la movilidad iónica al aumentar la fuerza iónica del medio.

A partir de ese momento, el conocimiento de este tipo de sistemas crece rápidamente y en 1923 Debye y Hückel establecen la primera teoría exacta para soluciones diluidas de electrolitos [4].

La teoría se basa en considerar al ion como un punto cargado rodeado de un medio dieléctrico continuo caracterizado por una constante dieléctrica ϵ y una viscosidad η , correspondientes al solvente puro. Los iones presentes en la solución interactúan exclusivamente entre sí mediante el potencial coulombico. En la condición de equilibrio se establece, en torno al ion, una atmósfera formada por iones del electrolito que componen una estructura de simetría radial, de carga opuesta al ion central.

Debye y Hückel aplicando la ecuación de Poisson y la ley de distribución de Maxwell Boltzmann, llegan a una expresión que les permite calcular el potencial de interacción en la atmósfera iónica. Debido a que al aplicar la ecuación de Maxwell Boltzmann con la ecuación de Poisson la densidad de carga resultante viola el principio de superposición de los campos eléctricos, estos autores recurren a un desarrollo en serie donde conservan únicamente los primeros términos. Este desarrollo en serie de la ecuación de Boltzmann se realiza para garantizar la autoconsistencia del cálculo que permite considerar hasta el segundo término del desarrollo en el caso de electrolitos simétricos. Mediante esta aproximación los autores llegan a formular la ecuación

de Poisson Boltzmann linealizada:

$$\Delta\psi_j^0 = \kappa^2\psi_j^0 \quad (1.1)$$

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon kT} \sum_{i=1}^s z_i^2 n_i \quad (1.2)$$

La ecuación 1.1 es válida en soluciones diluidas y cuando la interacción iónica es pequeña.

La interpretación de propiedades termodinámicas en base a teorías modernas de electrolitos emplean este modelo; que es asimismo el punto de partida para la descripción de los fenómenos de transporte de estos sistemas. A partir de los trabajos de Debye y Hückel, la teoría de soluciones de electrolitos totalmente ionizados, en ausencia de campo externo, pudo ser resuelta en forma sencilla y satisfactoria.

La teoría de soluciones diluidas se extiende a soluciones donde hay interacciones mas fuertes y no vale la linealización aplicada en la ecuación 1.1 mediante la introducción del concepto de asociación iónica.

Bjerrum [5] propone que la interacción coulombica es la responsable de la formación de pares iónicos en la solución. La teoría de Bjerrum considera como iones asociados los iones que se hallan a una distancia mutua menor que el parámetro de Bjerrum q , definido como la distancia a la cual la energía electrostática del ion es igual a $2kT$ según:

$$q = \frac{z^2 e^2}{2\epsilon kT} \quad (1.3)$$

de este modo la constante de asociación queda expresada según [6]:

$$K_A = \frac{4\pi N}{1000} \int_R^q r^2 \exp \frac{2q}{r} dr \quad (1.4)$$

donde R es el semi diámetro del par iónico formado por asociación.

En 1927 Onsager formaliza una teoría para describir la dependencia en concentración de las propiedades de transporte en electrolitos simétricos en soluciones diluidas [7,8]. La funcionalidad obtenida explica lo observado empíricamente por Kohlrausch:

$$\Lambda(I) = \Lambda^\infty - SI^{1/2} \quad (1.5)$$

donde Λ^∞ es la conductividad eléctrica del electrolito a dilución infinita y S se calcula a partir de propiedades de soluto y solvente, haciendo uso de la teoría. La fuerza iónica I se define a partir de las concentraciones y de la carga de las especies iónicas de la solución (c_i y z_i) según:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^j z_i^2 c_i \quad (1.6)$$

Esta escala de concentración surge a partir del parámetro κ definido en la teoría de Debye y Hückel, como un modo natural de incluir los efectos de la carga iónica en la interacción entre los iones.

El modelo que emplea Onsager considera los iones como esferas rígidas de diámetro d , uniformemente cargadas, no polarizables, inmersas en un solvente continuo. Esta descripción del electrolito se basa en un modelo primitivo restringido, similar al empleado por Debye y Hückel, donde no se considera estructura para el solvente y donde todos iones del electrolito presentan un mismo parámetro de máximo acercamiento d .

Debido a la simetría de la atmósfera iónica ésta no ejerce fuerza resultante alguna sobre el ion central. En el momento de aplicar un campo externo X los iones se desplazan lo que implica que la atmósfera iónica se perturba y debido al tiempo finito de relajación que ésta presenta, mantiene una asimetría durante el movimiento del ion. Esa asimetría es responsable de disminuir el campo eléctrico sobre el ion en una cantidad ΔX que es función del tamaño de la atmósfera iónica descrito por su radio κ^{-1} . El campo eléctrico que actúa sobre el ion central debido a la asimetría de la atmósfera iónica es una fracción del campo eléctrico máximo de interacción, dado por las dos cargas de signo opuesto colocadas a una distancia κ^{-1} . De este modo el efecto de relajación es función lineal de la variable κ y en soluciones diluidas, cuando la atmósfera iónica es grande y el campo eléctrico generado por ella sobre el ion central es pequeño, el efecto de relajación será también pequeño.

Por otro lado el ion al moverse bajo la acción del campo externo se mueve en sentido inverso a su atmósfera iónica, que posee una carga opuesta a él. Los iones están hidratados y arrastran el solvente que los rodea. El resultado es que el ion se

mueve en un contraflujo de solvente que disminuye su movilidad. Este efecto se llama electroforético y si consideramos, como en el caso anterior, la atmósfera iónica como una esfera cargada de radio $1/\kappa$ que se mueve bajo la acción del campo externo X con el ion central inmóvil y aplicamos la ley de Stokes para el movimiento de una esfera en un fluido, el efecto también es proporcional a κ .

Si la solución electrolítica es sometida a un campo externo de frecuencia muy alta, del orden del tiempo de relajación de la atmósfera iónica, la perturbación del campo no es capaz de generar asimetría en la atmósfera iónica del ion central y en estas condiciones la pérdida de movilidad iónica será menor. En el caso de campo eléctrico aplicado muy grande, el ion central puede llegar a perder su atmósfera iónica y en estas condiciones se habla de efecto Wien[8].

En condiciones de dilución infinita el movimiento de un ion está limitado solamente por sus interacciones con el solvente que lo rodea. En estas circunstancias la validez de la ley de migración independiente de Kohlrausch es indiscutible, y de acuerdo a ella cada ion presente a dilución infinita contribuye en la conductividad eléctrica a dilución infinita con una proporción definida de ella. De este modo para un electrolito formado por dos especies, la conductividad eléctrica por mol de carga se expresa según:

$$\Lambda^\infty = \lambda_1^\infty + \lambda_2^\infty \quad (1.7)$$

los valores de λ_i^∞ pueden determinarse midiendo la contribución al transporte del electrolito en forma directa a través del método de Hittorf para determinar número de transporte [6].

La expresión hallada por Onsager y Fuoss en 1932 [9] permite la descripción de los datos experimentales de electrolitos que se disocian totalmente en dos iones. Esta ecuación [8] introduce la posibilidad de tratar electrolitos asimétricos fuertes mediante la introducción del factor de simetría q definido por:

$$q = \frac{|z_1||z_2|}{|z_1| + |z_2|} \frac{\lambda_1^\infty + \lambda_2^\infty}{|z_2|\lambda_1^\infty + |z_1|\lambda_2^\infty} \quad (1.8)$$

Esta expresión permite el tratamiento teórico de datos de conductividad eléctrica de soluciones electrolíticas que presentan sólo dos especies iónicas de distinta carga

eléctrica de modo similar al tratamiento de electrolitos simétricos; donde q participa en la definición de los coeficientes de la ecuación de conductividad.

Una expresión de este tipo sólo es capaz de explicar el comportamiento experimental en un estrecho ámbito de concentración, la presencia de términos de orden superior es necesaria para extender el intervalo de aplicación de la teoría.

Los términos superiores de la ecuación de conductividad fueron calculados tiempo después; los trabajos de Pitts[10], Fuoss y Hsia [11] y Fernández Prini [12] son ejemplos de tratamientos ampliamente probados en una gran variedad de electrolitos y solventes [13].

En estas ecuaciones aparece explícitamente, en los términos superiores, el parámetro de máximo acercamiento entre iones libres, que junto con el valor de conductividad a dilución infinita complementan la descripción de la funcionalidad de la conductividad con la concentración del electrolito. Los términos de ley límite no se alteran cuando se introducen en el modelo interacciones repulsivas entre los iones del tipo hard-core que se suman a las interacciones debidas al potencial coulombico.

$$\Lambda = \Lambda^\infty - SI^{1/2} + EI \ln I + J_1(d)I - J_2(d)I^{3/2} \quad (1.9)$$

donde los coeficientes de la ecuación de conductividad se describen en los trabajos originales [12].

La extensión de estos tratamientos a electrolitos asimétricos fuertes presentó el problema de la corrección de la ecuación de Poisson Boltzmann para este tipo de sistemas, este trabajo fue realizado por Onsager en 1964 [14], e incluido en las ecuaciones de transporte gracias a Chen[15]. Este tipo de corrección afecta el término lineal en concentración como fue indicado por Chen y no es considerado por todos los autores.

Los primeros intentos por describir datos de alta precisión de electrolitos asimétricos chocaron con la ausencia de expresiones teóricas completas; los primeros trabajos precisos de cloruros de metales alcalinotérreos [16] muestran la necesidad de la presencia de un término $I \ln I$, perfectamente caracterizable en un gráfico de diferencia a

ley límite $vs I \ln I$. Los términos superiores del desarrollo aún hoy día presentan discrepancias entre los distintos autores; incluso para el término E donde los desarrollos de Quint y Viallard y de Lee y Wheaton presentan diferencias grandes debido a las aproximaciones realizadas al calcular los términos electroforéticos.

La introducción de una constante de asociación en el tratamiento permitió extender la descripción de los sistemas electrolíticos incluyendo electrolitos que no están totalmente disociados [8].

En el caso de electrolitos simétricos, donde el par iónico formado por asociación no contribuye a la conductividad eléctrica de la solución, el tratamiento es sencillo. En el caso de electrolitos asimétricos, como los estudiados en este trabajo, el problema se complica pues el par asociado contribuye al transporte eléctrico y debemos tratar al sistema como una mezcla de iones de distinta movilidad y carga, en equilibrio químico.

En general, en este trabajo se trata la constante de asociación como un parámetro ajustable a partir de los datos experimentales para brindar la descripción más precisa y al mismo tiempo más consistente físicamente.

Otros autores [17] optan por calcular la constante de asociación a través de la expresión de Bjerrum[6]; considerando al electrolito como totalmente disociado si el valor de parámetro de máximo acercamiento es mayor que el parámetro de Bjerrum en esas condiciones. Es decir que el ajuste se realiza considerando el parámetro d como ajustable y la constante de asociación se obtiene como función de él según la ecuación de Bjerrum, ecuación 1.4.

De este modo los valores de K_A y d son consistentes con la ecuación de Bjerrum por definición. Este procedimiento permite reducir la cantidad de parámetros independientes y de este modo obtener, a partir de datos experimentales de dispersión estadística elevada, valores de parámetros para describir los electrolitos.

Para completar el análisis de los datos de conductividad eléctrica de sistemas que presentan asociación iónica es necesario conocer el coeficiente de actividad de los iones

en la solución. Del modo propuesto por Bjerrum los iones libres poseen un coeficiente de actividad dado por la ecuación de Debye y Hückel, en esta expresión se empleó el parámetro de máximo acercamiento entre iones para garantizar la consistencia del análisis:

$$\ln \gamma_i = -\frac{|z_i|^2 A \sqrt{I}}{1 + \kappa d} \quad (1.10)$$

donde I fuerza iónica de los iones libres. Mediante los coeficientes de actividad así calculados se resolvió el equilibrio químico del electrolito de modo de hallar la fuerza iónica de la solución estudiada.

En el caso de mezclas de electrolitos la posibilidad de simplificar matemáticamente el problema como para el caso de electrolitos simétricos o asimétricos sin asociación, desaparece y las expresiones obtenidas para las ecuaciones de conductividad eléctrica son mucho más complejas.

La contribución de Onsager y Kim [18] establece el esquema para solucionar el problema algebraico del tratamiento de mezclas, pero se limita a calcular el término de ley límite S , correspondiente a la raíz cuadrada de la fuerza iónica. Los términos superiores de la ecuación de conductividad pueden calcularse como una extensión natural del problema del modo realizado por Onsager y Chen [19].

Contribuciones posteriores a las realizadas por Onsager y Kim [18] en 1960 generalizan el tratamiento para mezclas arbitrarias de electrolitos a un amplio intervalo de concentraciones. Trabajos más modernos de Chen [15]. Quint y Viallard [20], y Lee y Wheaton [21], permiten acceder a todos los términos del tratamiento general de modo de ampliar el ámbito de aplicación de la ecuación de conductividad.

El tratamiento empleado para la descripción de mezclas diluidas de electrolitos simétricos y asimétricos se basa en suponer como conocida la dependencia funcional de las conductividades iónicas individuales (λ_j) en la mezcla para cada valor de fuerza iónica dada por :

$$\lambda_j = \lambda_j^\infty - S_j I^{1/2} + E_j I \ln I + J_{1,j} I - J_{2,j} I^{3/2} + \dots \quad (1.11)$$

y con ellas calcular la conductividad eléctrica del electrolito según:

$$\Lambda = \sum_{j=1}^s \frac{|z_j|c_j\lambda_j}{C} \quad (1.12)$$

donde C concentración del electrolito expresada en moles de carga eléctrica por dm^3 .

La forma funcional propuesta para la dependencia de la conductividad eléctrica con la concentración está descrita mediante un desarrollo en potencias de la fuerza iónica y logaritmo natural de la fuerza iónica del mismo modo que en tratamientos tradicionales [12].

Debemos aclarar que la posibilidad de interpretar los valores de la distancia de máximo acercamiento entre iones y los valores de constante de asociación obtenidos de los datos experimentales está fuertemente condicionada a las aproximaciones y errores que puedan realizarse en el tratamiento teórico. El empleo de teorías distintas dará valores, en algunos casos dispares. Este problema surge a partir que los parámetros ajustados serán los afectados por los tratamientos empleados y manifestarán las debilidades de la teoría y las aproximaciones matemáticas empleadas en su deducción. Por otro lado errores experimentales pueden producir grandes diferencias en los valores de d y K_A calculados a través de datos experimentales de distintos autores.

2 Dependencia de la Conductividad a Dilución Infinita con la Temperatura

El modelo expuesto predice un efecto de temperatura en la conductividad eléctrica a través del efecto de la temperatura sobre las propiedades del solvente. La teoría de conductividad no es capaz de prever la funcionalidad de los parámetros Λ^∞ y d de los electrolitos con la temperatura.

La variación de las propiedades del solvente es una de las principales contribuciones a la fuerte dependencia en temperatura que presentan las propiedades de transporte de los electrolitos. El descenso de la viscosidad del agua al aumentar la temperatura se traduce en un aumento de la movilidad iónica. Por otro lado la constante dieléctrica

del solvente disminuye y esto aumenta la asociación electrolítica. Los valores de conductividad a dilución infinita sufren fuertes variaciones debidas al cambio de las propiedades del solvente y esto también se traduce en los valores de movilidad iónica.

La teoría del medio continuo permite una interpretación de los valores de dilución infinita en términos de la viscosidad del solvente. Los primeros intentos en este sentido se deben a Walden [22] a principios de siglo; quien observa que para un dado ion el producto $\lambda^\infty \eta$ es esencialmente constante.

Esta observación de Walden es consistente con considerar al ion como una esfera sin carga, de tamaño macroscópico que cumple la ley de Stokes para su movimiento en un fluido homogéneo.

Cuando una esfera con carga se mueve en un dieléctrico, genera un reordenamiento de dipolos a medida que se desplaza, lo que se traduce en una disipación adicional de energía debida al tiempo finito de relajación que presentan los dipolos en el fluido; esto equivale a una disminución de la movilidad frente al efecto puramente viscoso considerado en la ley de Walden.

El planteo correcto del problema se debió a Zwanzig [25] [26] quien mostró que las contribuciones a la movilidad debidas a relajación dieléctrica son comparables a la debida a los efectos hidrodinámicos. Las expresiones halladas por Zwanzig corresponden a la solución de la teoría de fricción dieléctrica originalmente propuesta por Born [27], y más tarde resuelta por Boyd[28] con algunas aproximaciones físicamente erróneas.

Zwanzig propuso como separables el fenómeno viscoso del fenómeno de relajación dieléctrica. De hecho el efecto de fricción dieléctrica no es separable del problema viscoso y una solución correcta del problema debe considerar el efecto electrodinámico en su conjunto.

Hace poco tiempo Hubbard y Onsager[29] llegaron a la solución correcta del efecto de fricción dieléctrica que presupone el cálculo de la interacción de la relajación dieléctrica y el efecto de la fricción viscosa considerando el efecto electro-viscoso por el

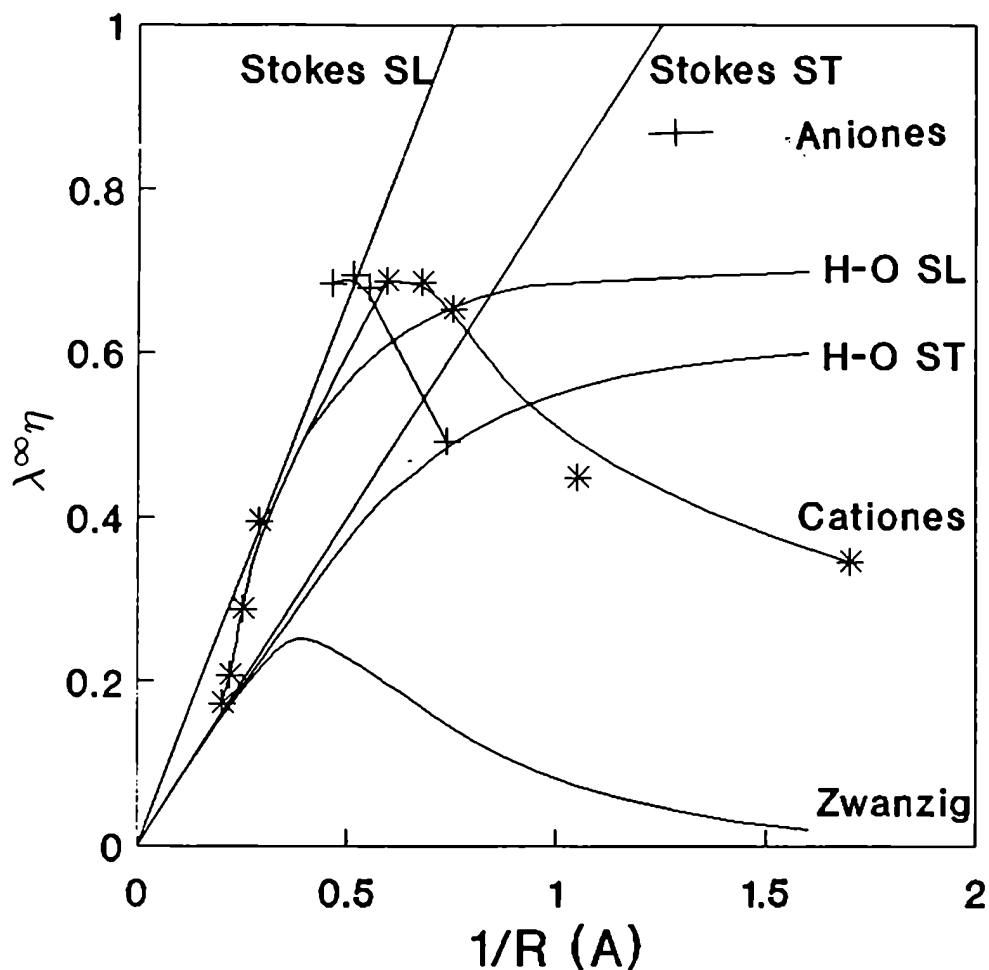


Figura 1.1: Valores de producto de Walden para varios cationes en agua como función de su radio iónico.

Gráfico similar al mostrado por Evans et al [23] basado en datos de Kay y Evans[24] y valores de radio cristalográfico debidos a Robinson y Stokes [6].

cual la viscosidad en el entorno del ion es mayor que la del solvente por la presencia del campo eléctrico.

La solución de Hubbard y Onsager se basó en resolver una ecuación de Navier-Stokes generalizada para incluir todos los efectos electrodinámicos. El problema completo fue resuelto en forma numérica, expresiones sencillas de la solución general son accesibles como desarrollos en serie gracias al trabajo de Nakahara y otros autores [30].

Las expresiones halladas por Hubbard y Onsager han sido contrastadas frente a datos experimentales en forma sistemática, fundamentalmente en los trabajos de Nakahara y colaboradores que han verificado las predicciones de la teoría sobre el efecto de temperatura [31], efecto isotópico de solvente [32], efecto de solvente mezcla [30], efecto de presión [33] y efecto de presión en solvente mezcla [34] para los valores de dilución infinita de varios cationes, mostrando un razonable acuerdo entre teoría y experiencia. La teoría es capaz de prever, con ciertas limitaciones, todas estas propiedades en las que la expresión de Walden presenta serias fallas.

La figura 1.1 muestra valores de producto de Walden para cationes y aniones en agua a 25°C. Se observa que las expresiones de Hubbard y Onsager son una notable mejora sobre los cálculos de Zwanzig [35] para solventes dipolares como el agua donde la capacidad predictiva de las expresiones de Zwanzig es muy mala.

Los esfuerzos realizados en interpretar los valores de dilución infinita a través de una teoría de medio continuo fallan al no considerar la estructura del solvente. La anisotropía de las moléculas de solvente es responsable de la diferencia de comportamiento que se observa entre cationes y aniones, que apriori, debieran tener comportamientos equivalentes si el solvente fuera continuo o la aproximación de continuo fuera buena. Esta observación explica el efecto de temperatura anómalo calculado para el ion cesio en solución acuosa en agua sobreenfriada y las diferencias observadas a los valores calculados para iones de pequeño radio cristalográfico como el litio [30].

Se ha indicado la importancia que presentan las propiedades del solvente en la movilidad iónica de soluciones de electrolitos; lamentablemente la información disponible a alta temperatura es escasa, no existen medidas precisas de número de transporte por encima de 45°C [36], tampoco se dispone en la bibliografía de información experimental sobre tiempos de relajación de solvente por encima de 75°C [37], como así tampoco de información de constante dieléctrica a alta frecuencia. En estas condiciones se hace difícil realizar estimaciones valaderas de las propiedades de transporte excepto para el ámbito de temperaturas moderadas y para ello emplearemos el coeficiente de fricción

del ion del modo propuesto por Nakahara [30].

El coeficiente de fricción se define a partir de la relación existente entre la fuerza que actúa sobre el ion y su velocidad:

$$\mathbf{F} = -\xi \mathbf{v} \quad (1.13)$$

donde la relación entre el coeficiente de fricción y la movilidad iónica está dada por:

$$\xi = \frac{|z|eF}{\lambda_{\infty}} \quad (1.14)$$

donde $eF=154,589 \cdot 10^{-9}$ coulomb²/mól

Siguiendo la recomendación de Nakahara se estudia el problema a través del coeficiente residual de fricción, definido como el exceso de fricción respecto a la ley de Stokes en el caso de condiciones de contorno de deslizamiento perfecto (slip), por:

$$\Delta\xi = \xi - \xi_S \quad (1.15)$$

$$\xi_S = 4\pi\eta R \quad (1.16)$$

donde ξ_S es el coeficiente de fricción hidrodinámico para el ion de radio cristalográfico R .

Para estimar el coeficiente de fricción emplearemos el polinomio de Nakahara y colaboradores[30] con las definiciones siguientes:

$$R_{HO} = \left[\frac{z^2 e^2}{16\pi\eta\epsilon_0^2} (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \tau \right]^{1/4} \quad (1.17)$$

$$\xi = x\eta R_{HO} \quad (1.18)$$

$$x = 4\pi \frac{R}{R_{HO}} + \sum_{j=1}^4 a_j \left(\frac{R_{HO}}{R} \right)^j \quad (1.19)$$

donde $a_1 = -2,78664$, $a_2 = 8,62163$, $a_3 = -3,34252$ y $a_4 = 0,395501$; desarrollo válido para valores de $R/R_{HO} > 0.3$. Los parámetros del solvente necesarios para esta

descripción son: constante dieléctrica estática ϵ_0 , constante dieléctrica de frecuencia infinita ϵ_∞ , tiempo de relajación del solvente τ y la viscosidad del solvente η . Todos estos parámetros corresponden al solvente puro y ellos definen junto con el radio cristalográfico del ion la conductividad a dilución infinita del ion calculada por el modelo.

Tabla 1.1: *Tabla de propiedades de agua relacionadas con propiedades de transporte*

T(°C)	η (cpoise)[38]	ϵ_0 [37]	ϵ_∞ [37]	τ (ps) [37]	R_{HO}^a (nm)	ξ_{Na^+} (10^{-9} cpoise)
0	1,7927	88,3	4,46	17,9	0,14899	3.833
25	0,89048	78,5	5,50	8,4	0,15049	1.924
75	0,37785	62,1	4,49	3,2	0,15523	0,848

^a $R_{Na^+}=0,095$ nm [6]

Marshall y colaboradores [39] luego de realizar medidas sobre varios sistemas electrolíticos a temperaturas entre 0 y 800°C y a presiones de hasta 4000 bars, observaron que los valores de dilución infinita de sales como NaCl son notablemente constantes a temperaturas mayores de 400°C para un valor definido de densidad del solvente. Es decir, los valores de conductividad a dilución infinita son sólo función de la densidad del solvente por encima de 400°C y no dependen de la temperatura en esas condiciones.

Como ejemplo del trabajo de Marshall vemos en la figura 1.2, los datos experimentales de este autor y sus colaboradores para el sistema NaCl, donde se observa que los valores de conductividad del electrolito, descontando la conductividad del solvente, dependen linealmente en la densidad. También se observa que valores de temperatura entre 400 y 600°C, en un intervalo de densidad comprendido entre 0,4 y 0,8 g/cm³, presentan el mismo valor de la conductividad a dilución infinita, para un dado valor de densidad del solvente.

Este fenómeno no acepta una explicación sencilla y se debe a variaciones en las propiedades de solvente que hacen que en este amplio ámbito de densidad y temperatura la movilidad iónica no manifieste su usual dependencia con la temperatura que

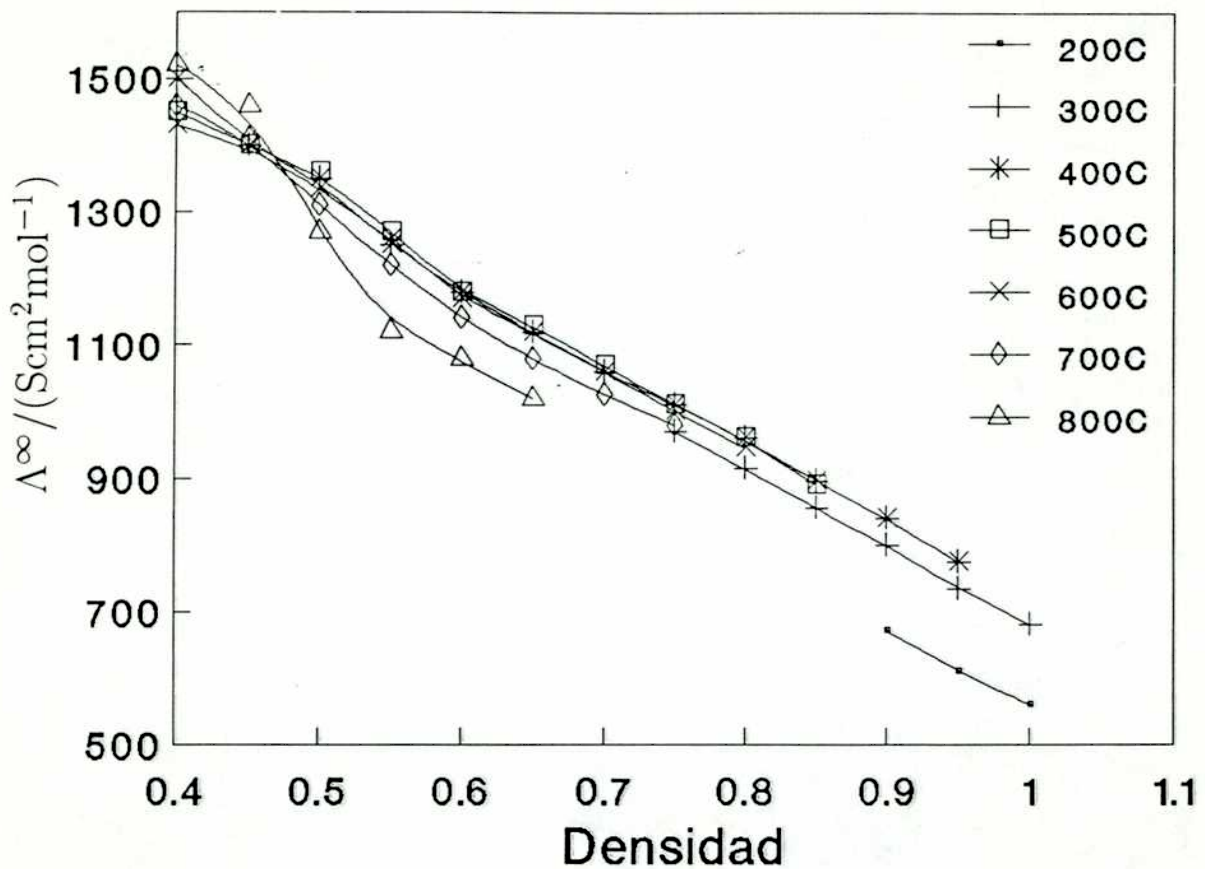


Figura 1.2: Valores de Conductividad a dilución infinita de soluciones de NaCl

ronda $1\%/^{\circ}\text{C}$.

No existen datos experimentales precisos de viscosidad por encima de 900°C , incluso a 800°C los valores disponibles sólo alcanzan una densidad de $0,4 \text{ g/cm}^3$, los valores empleados se grafican contra densidad en el ámbito experimental[38].

Los valores de constante dieléctrica estática tampoco son accesibles a muy alta temperatura, los valores empleados, debidos a Uematsu y Franck[40] se extienden hasta 550°C y presiones de 500 MPa .

Los gráficos 1.3 y 1.4 de las propiedades de solvente nos muestran que a temperaturas supercríticas y densidades menores que $0,7 \text{ g/cm}^3$ las propiedades del solvente

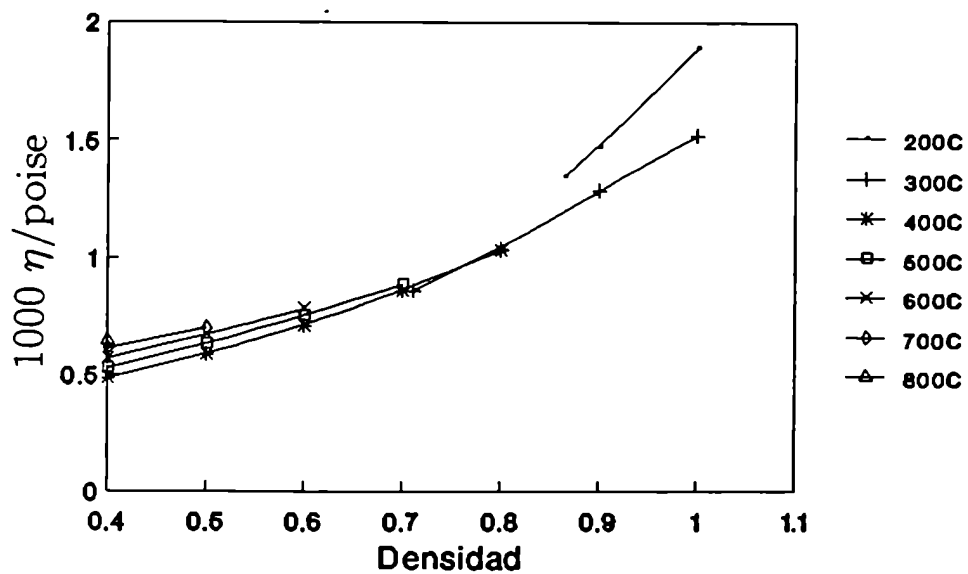


Figura 1.3: Viscosidad en función de la densidad para H₂O

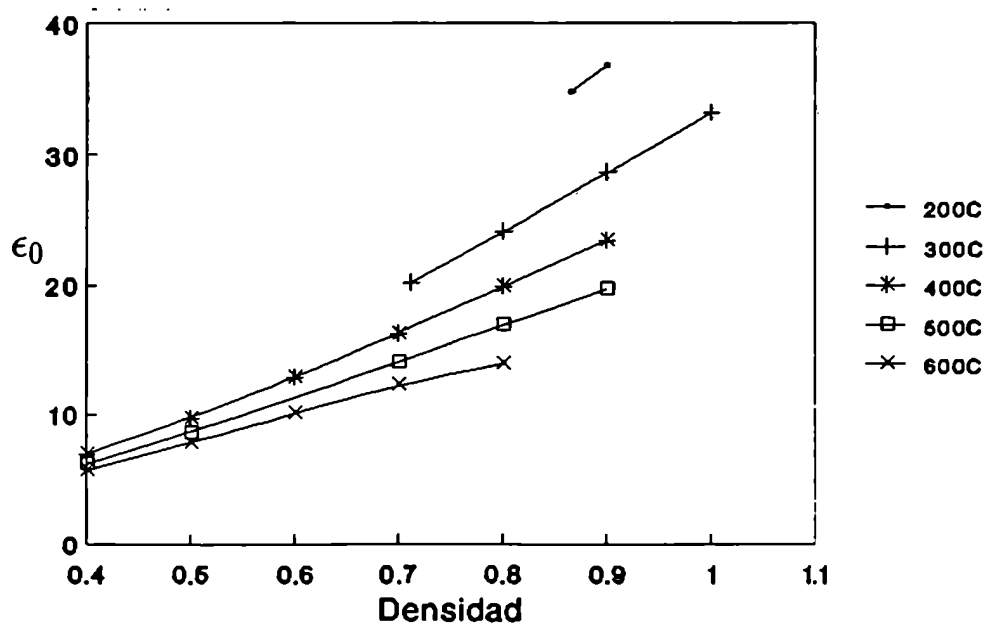


Figura 1.4: Constante Dieléctrica estática en función de la densidad para H₂O

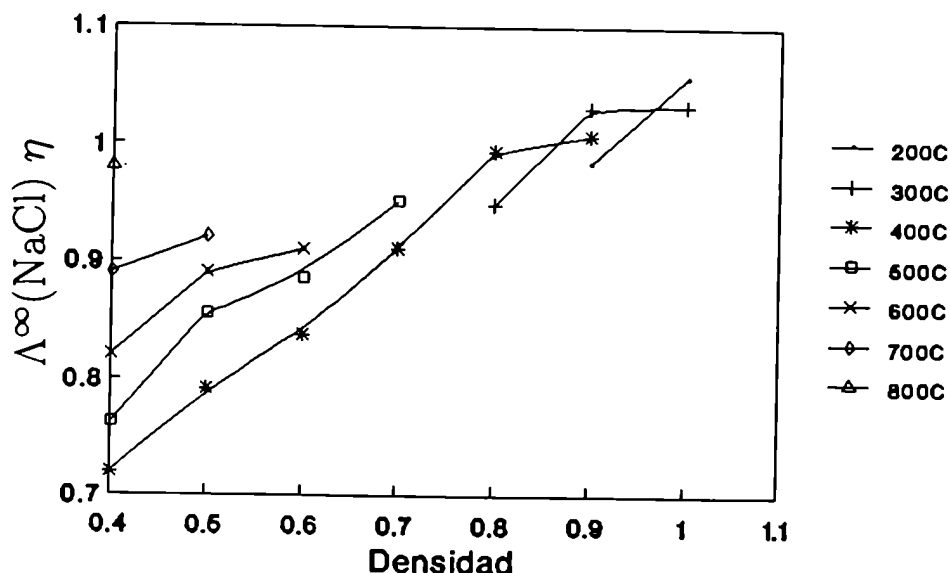


Figura 1.5: *Producto de Walden en función de la densidad para el sistema NaCl*

como viscosidad y constante dieléctrica presentan una dependencia suave con la densidad, variando suavemente con la temperatura.

Se observa en la figura 1.5 que el producto de Walden depende fuertemente de la densidad para una temperatura dada, siendo la pendiente típica 7,5% /g cm⁻³; incluso a una densidad fija la dependencia del producto $\Lambda^\infty\eta$ con la temperatura varía 4% /100 K.

El gráfico 1.2, similar al publicado por Marshall y colaboradores[39], muestra una marcada linealidad en los valores de dilución infinita como función de la densidad. El gráfico indica una dependencia nula con la temperatura de los valores de dilución infinita para una densidad dada, en un ámbito de temperatura comprendidas entre 400°C y 600°C.

Marshall en los últimos tiempos ha trabajado sobre relaciones empíricas capaces de permitir la estimación de los valores de conductividad sobre amplios ámbitos de temperatura y densidad, sobre todo en condiciones críticas y supercríticas [41]. Las

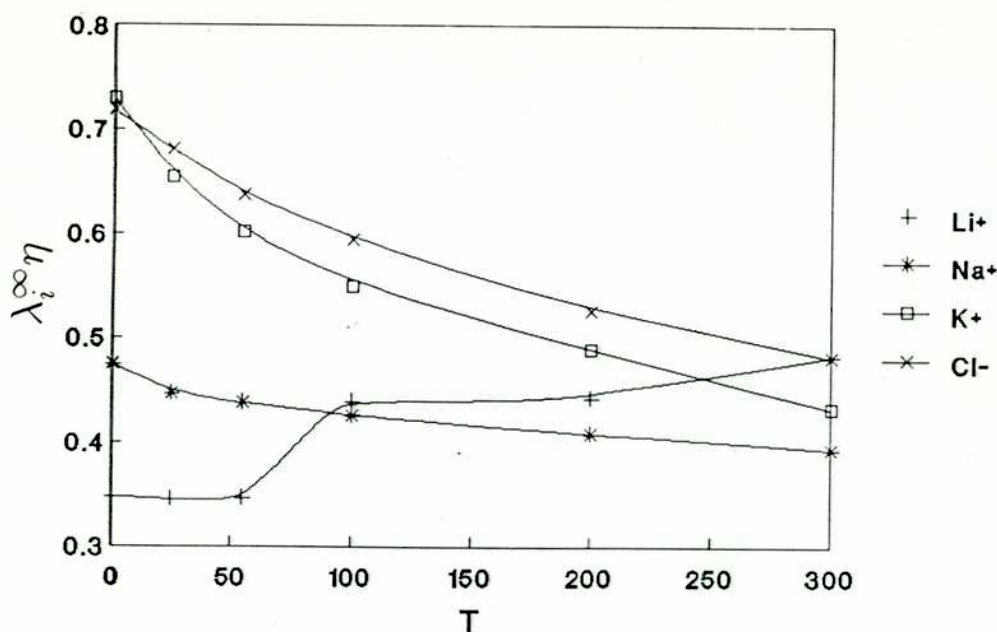


Figura 1.6: *Producto de Walden para varios iones como función de la temperatura a valores de densidad de líquidos.*

Datos extractados de Robinson y Stokes y trabajos de Marshall [6][43]

presentes relaciones se basan en lo observado anteriormente, donde todos los iones, a partir de cierta temperatura, pierden sus propiedades específicas mostrando un comportamiento general característico de la densidad del sistema. Marshall halló una dependencia lineal entre conductividad y densidad descrita por sólo dos parámetros Λ_{00} y ρ_h propios de cada ion y de la temperatura del sistema. Las siguientes relaciones permiten una estimación de las propiedades de transporte sobre una variedad de iones tabulados por Marshall[42] [41]:

$$\Lambda^\infty/\Lambda_{00} = 1 - \rho/\rho_h \quad (1.20)$$

Se observa que a temperaturas mayores de 400°C los valores de Λ_{00} tienden a un valor de $925 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$ independientemente del ion en cuestión. Siendo Λ_{00} el valor de conductividad a dilución infinita extrapolado a densidad nula.

A temperaturas más moderadas y a densidades típicas de líquidos existe mayor in-

formación experimental sobre una variada cantidad de iones sobretodo a temperaturas menores de 50°C. En estas condiciones existen trabajos muy importantes debidos a Kay y colaboradores[24] y Nakahara y otros[31] donde se realiza un detallado estudio de la dependencia con temperatura de las propiedades de transporte.

De los trabajos de Kay se concluye que el producto de Walden aplicado como criterio para discriminar entre iones formadores de estructura y rompedores de estructura permite clasificar a iones grandes, como los de la serie de alquil amonios, gracias al coeficiente térmico que presenta el producto de Walden. Iones como el tetrametil amonio presentan un producto de Walden con un coeficiente de temperatura negativo, interpretado por Kay como característico de un ion rompedor de estructura; iones más grandes como tetrabutil amonio presentan un producto de Walden con un coeficiente de temperatura positivo, característico de ion formador de estructura; iones como tetraetil amonio no presentan un efecto térmico considerable. Por otro lado en el caso del ion Li^+ entre -10 y 20°C no presenta efecto térmico significativo [31], pero a temperaturas mayores de 50°C se produce un fuerte cambio en su comportamiento mostrando un marcado coeficiente térmico positivo en su producto de Walden. Iones como Na^+ y K^+ mostraron un comportamiento típico de ion rompedor de estructura, así como aniones como Cl^- .

3 Objetivo de este Estudio

El presente trabajo de investigación fue centrado en obtener la mayor cantidad de información termodinámica posible a partir de medidas de conductividad eléctrica de soluciones de electrolitos.

Los tratamientos desarrollados en este trabajo se contrastaron con información obtenida experimentalmente, sobre todo en el caso de electrolitos asimétricos donde las dificultades del tratamiento teórico han oscurecido durante largo tiempo la descripción de estos sistemas.

Actualmente son poco los estudios sistemáticos de electrolitos asimétricos apli-

cando los tratamientos teóricos más modernos y son aún menos los trabajos modernos para el caso de mezclas en las que interviene como componente un electrolito asimétrico.

El enfoque elegido para este trabajo fue sobre la base del estudio de mezclas características y de los electrolitos puros que las componen en el mayor intervalo de concentración posible. El modo de trabajo elegido, donde la mezcla se estudia experimentalmente del mismo modo que los electrolitos puros para caracterizar su comportamiento al variar la concentración, es un enfoque poco usual para este tipo de estudios que usualmente se plantea experimentalmente realizando medidas a una concentración fija y sólo variando la composición de las mezclas estudiadas [44].

Los nuevos tratamientos teóricos permiten estudiar el efecto de concentración en las mezclas y electrolitos puros, se realizaron estudios con el fin de evaluar la ecuación de conductividad, y el tratamiento más conveniente para cada caso.

Como parte de un esfuerzo internacional por conocer todas las propiedades de transporte del sistema $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, coordinado por el Dr. D. G. Miller del National Livermore Laboratory, California, EEUU, se realizaron medidas en soluciones concentradas a valores de fuerza iónica mayor de 0,5 molar. La presente investigación se realizó con el fin de extender el conocimiento sobre las propiedades de transporte de este importante sistema, a valores de concentración donde no es posible análisis teórico hasta el momento.

La División Fisicoquímica del Moderador y Refrigerante del Departamento de Química de Reactores de Comisión Nacional de Energía Atómica, donde se realizó este trabajo experimental, tiene un gran interés en establecer las propiedades termodinámicas y de transporte de electrolitos a alta temperatura, donde la necesidad de información experimental para aplicaciones tecnológicas y estudios teóricos es muy importante. En este contexto se desarrolló un nuevo método experimental destinado a la determinación precisa de la conductividad eléctrica de electrolitos hasta 200°C . El sistema desarrollado se aplicó a soluciones diluidas de NaOH , Ba(OH)_2 y una de

sus mezclas en un intervalo de temperaturas comprendido entre 75 y 150°C.

Finalmente destacamos la importancia tecnológica de las medidas de conductividad eléctrica al ser uno de los parámetros usuales, junto con el pH, para el control de agua de procesos. Especialmente en el caso de agua de caldera en generación de energía eléctrica, donde es uno de los parámetros usuales debido al bajo costo que implica el seguimiento de este parámetro junto con la facilidad con la que puede implementarse el control "on-line". La información presente en este parámetro no se aprovecha adecuadamente debido a la complejidad de su interpretación al estar trabajando con sistemas mezclas de gran complejidad que en las condiciones de trabajo cambia de composición.

Capítulo 2

Tratamiento de Mezclas de Electrolitos Mediante Ecuaciones de Conductividad

1 Introducción Teórica

1.1 Ecuaciones Fundamentales

Consideremos una solución conteniendo una distribución de especies iónicas dada por sus concentraciones n_1, n_2, \dots, n_s ; donde s es el número de especies iónicas distintas, cada una de carga $z_j e$; donde e carga electrónica elemental.

Puesto que la interacción coulombica actúa entre todos los pares de iones de cargas $z_i e$ y $z_j e$, el movimiento de los iones no es enteramente aleatorio. Como resultado, la presencia de un ion j en la posición \mathbf{r}_1 afectará la distribución espacial de otros iones de la solución en su vecindad. De este modo la concentración de iones i a una distancia \mathbf{r}_{21} de algún ion j ubicado en \mathbf{r}_1 es:

$$f_{ji}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21}) = n_j n_{ji}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21}) \quad (2.1)$$

Por razones de simetría del problema se cumple:

$$f_{ji}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21}) = f_{ij}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{12}) \quad (2.2)$$

Esta función de distribución, así definida, coincide con la función de distribución de Debye-Hückel en la condición de equilibrio [8].

Designaremos por v_{ji} la velocidad del ion i en la atmósfera iónica del ion j y en general tenemos:

$$v_{ji} = v_{ji}(r_1, r_{21}) \quad (2.3)$$

Debido a que el número de iones en la solución no cambia y a la simetría del problema, el movimiento de los iones debe satisfacer la ecuación de continuidad:

$$-\frac{\partial f_{ji}}{\partial t} = \nabla_1(f_{ij}v_{ij}) + \nabla_2(f_{ji}v_{ji}) = -\frac{\partial f_{ij}}{\partial t} \quad (2.4)$$

En el estado estacionario la función de distribución debe ser independiente del tiempo y en este caso la ecuación de continuidad se reduce a:

$$\nabla_1(f_{ij}v_{ij}) + \nabla_2(f_{ji}v_{ji}) = 0 \quad (2.5)$$

El campo eléctrico que actúa sobre los iones es homogéneo, entonces tenemos que la función de distribución sólo dependerá de la distancia relativa entre los iones.

Definimos $r = r_{21} = -r_{12}$ entonces:

$$f_{ji}(r) = f_{ij}(-r) \quad (2.6)$$

La función de distribución iónica esta relacionada con el potencial electrostático $\psi_j(r)$ debido al ion j en la posición r_1 , a través de la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \psi_j(r) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^s z_i e f_{ji}(r) / n_j \quad (2.7)$$

Aplicando superposición de campos, el valor de la fuerza actuante sobre un ion i en la atmósfera del ion j será:

$$K_{ji}(r) = k_i - z_i e \Delta X_i - z_i e \nabla_2 \psi_j(r) \quad (2.8)$$

donde k_i es la fuerza debida al campo eléctrico externo, $z_i e \Delta X_i$ es la fuerza debida a los iones i dada por la asimetría de la atmósfera iónica y el último término es la fuerza ejercida por el ion j y su atmósfera iónica.

La velocidad del ion j debida a esa fuerza está determinada por la ecuación de movimiento según:

$$\mathbf{v}_{ij}(\mathbf{r}) = \mathbf{V}(\mathbf{r}_1) + \omega_j K_{ij}(\mathbf{r}) - \omega_j kT \nabla_1 \ln f_{ij}(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

donde ω_j es la movilidad absoluta del ion j dada por $\lambda_j/z_j eF$ y $\mathbf{V}(\mathbf{r}_1)$ velocidad del solvente en \mathbf{r}_1 .

De este modo la ecuación de continuidad para el estado estacionario podemos reescribirla según:

$$\begin{aligned} (\omega_j + \omega_i) kT \nabla^2 f_{ji}(\mathbf{r}) + z_i e \omega_i n_i n_j \nabla^2 \psi_j(\mathbf{r}) + z_j e \omega_j n_j n_i \nabla^2 \psi_i(-\mathbf{r}) + \dots \\ = (\omega_i k_i - \omega_j k_j) \nabla f_{ji}(\mathbf{r}) + \dots \end{aligned} \quad (2.10)$$

Mediante las ecuaciones 2.7 y 2.10 tenemos un sistema completo de ecuaciones diferenciales lineales que, expresado en las variables adecuadas, se transforma en un sistema de s ecuaciones lineales. Estas ecuaciones son el fundamento para la teoría de los procesos irreversibles lineales.

Si el electrolito se perturba por un campo externo, el potencial y la función de distribución se tornan asimétricos. expresando los efectos de la perturbación como ψ'_j y f'_{ji} tenemos:

$$\psi_j(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{12}) = \psi'_j(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{12}) + \psi_j^0(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

$$f_{ji}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{12}) = f'_{ji}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{12}) + f_{ji}^0(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

en el caso de perturbaciones pequeñas, en el sentido de $k_j/\kappa kT \ll 1$. la ecuación de Poisson Boltzmann (2.7) es aplicable para la perturbación del potencial:

$$\nabla^2 \psi'_j = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^s z_i e f'_{ji} / n_j \quad (2.13)$$

Introduciendo las ecuaciones 2.11 y 2.12 en la ecuación de continuidad, (2.10), el sistema de ecuaciones diferenciales se simplifica a la siguiente expresión para la perturbación de orden (t) :

$$\Delta(\Delta - \kappa^2 q_p) Y_p^{(t)} = \frac{\partial}{\partial x} [\sigma_p^{(t)}(r)] \quad (2.14)$$

donde las definiciones de las variables corresponden a las definiciones de Quint y Viillard y Onsager y Kim[18,20]. Estas ecuaciones diferenciales, 2.13 y 2.14 se resuelven empleando transformadas de Laplace del modo sugerido por Quint y Viillard[20].

Para la primera iteración Quint y Viillard hallaron la siguiente expresión de la perturbación que afecta el campo eléctrico del ion j :

$$\frac{\Delta X_j^{(1)}}{X} = -\frac{\kappa e_j}{3\epsilon k T} \sum_{p=2}^s (1 - q_p^{1/2}) \chi_j^p (t_\sigma \chi_\sigma^p e_\sigma) \frac{1 + (1 + q_p^{1/2}) \kappa d / 2}{(1 + \kappa d)(1 + q_p^{1/2} \kappa d + q_p \kappa^2 d^2 / 3)} + \dots \quad (2.15)$$

y observamos que en el caso de hacer $d = 0$ este es el mismo resultado informado por Onsager y Kim [18].

Aplicando el mismo procedimiento que el empleado para el efecto de relajación, se puede calcular las perturbaciones para el efecto electroforético donde:

$$\Delta v_{j\epsilon} = \frac{1}{3\eta} \left\{ \int_d^\infty r (K_r - K_\theta) dr - \frac{d^2}{3} \int_d^\infty \frac{(K_r + K_\theta)}{v} dt \right\} \quad (2.16)$$

donde K_r y K_θ son las componentes radial y angular de K dada por [21]:

$$K = X \hat{i} \sum_{i=1}^s n_{ji} e_i - \nabla_2 \psi_j(r) \sum_{i=1}^s n_{ji} e_i - kT \sum_{i=1}^s n_{ji} \nabla_2 \ln f_{ij} \quad (2.17)$$

Del mismo modo antes indicado la perturbación a primer orden en la velocidad será [21]:

$$\Delta v_{jx}^{(1)} = -\frac{\kappa e_j X}{6\pi\eta(1 + \kappa d)} \quad (2.18)$$

y este resultado es idéntico, en el caso de iones puntuales. al obtenido por Fuoss y Onsager y empleado por Onsager y Kim y por otro lado por Chen.

Finalmente la movilidad iónica del ion j en el electrolito será resultado de los dos efectos según:

$$\lambda_j = \lambda_j^\infty \left(1 + \frac{\Delta X_j}{X} + \frac{F|z_j| \Delta v_{jx}}{z_j X} \right) \quad (2.19)$$

1.2 Aproximaciones en la Solución del Modelo

Estudiaremos primero la solución debida a Quint y Viillard [20]: solución que se presenta en forma de desarrollo en serie de potencias de I . Las ecuaciones de conductividad en forma desarrollada se aplican extensamente para electrolitos simétricos,

pero actualmente se acepta que desarrollos de este tipo reducen el intervalo de concentración en que la ecuación es válida, sobre todo en el caso de electrolitos asimétricos [21,45].

Las aproximaciones realizadas por los autores durante el desarrollo en serie de Taylor consistieron en desechar términos de orden superior a $(\kappa d)^3$ y $\ln(\kappa d)$. Quint y Viillard consideran para el desarrollo de la integral exponencial a:

$$Ei\{x\} = \int_x^\infty \exp(-r) \frac{dr}{r} = -\Gamma - \ln x + x \quad (2.20)$$

desechando los términos superiores.

De este modo, en la ecuación de conductividad de Quint y Viillard, la expresión del coeficiente J_1 es correcta, mientras que no se consideran contribuciones de coeficientes superiores a J_2 y la expresión de este coeficiente se halla incompleta al no considerar las contribuciones del término $(\kappa d)^3 \ln(\kappa d)$.

Por otro lado las condiciones de contorno empleadas para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales son las propuestas por Fuoss y Onsager:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} (\psi'_j) = 0 \quad (2.21)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial \psi'_j}{\partial r} \right) = 0 \quad (2.22)$$

$$\left(r \frac{\partial \psi'_j}{\partial r} - \psi'_j \right)_{r=a} = 0 \quad (2.23)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} (f'_{ji}) = 0 \quad (2.24)$$

$$[(f_{ij} \mathbf{v}_{ij} - f_{ji} \mathbf{v}_{ji}) \cdot \mathbf{r}]_{r=d} = 0 \quad (2.25)$$

donde las ecuaciones 2.21 y 2.24 exigen que la perturbación se anule al aumentar la distancia al ion. La última ecuación, 2.25 la llamamos condición de contorno hidrodinámica y condiciona el movimiento de los iones cuando están en contacto. Estas condiciones de contorno coinciden con las empleadas por Chen [15].

Quint y Viillard emplean la función de distribución de Debye Hückel para resolver el problema de distribución de especies en la condición de equilibrio.

Para el caso de la ecuación de Lec y Wheaton [21] la diferencia aparente en el modelo se debe a la inclusión de una zona circundante al ion llamada coesfera de Gurney. Esta zona se incluye para tomar en cuenta efectos de saturación dieléctrica en las proximidades del ion debidos al campo eléctrico, muy alto en esta zona. Este modelo nos lleva a emplear una función de distribución en equilibrio distinta a la empleada por Quint y Viillard para resolver el problema de distribución de pares; esta función de distribución está basada en trabajos de Ebeling y Krienke[46]

Otra diferencia entre los dos tratamientos estudiados se halla en las condiciones de contorno empleadas por Lee y Wheaton: Los autores proponen una nueva condición de contorno hidrodinámica, aplicada en la solución de las ecuaciones diferenciales en lugar de la ecuación 2.25 propuesta por Fuoss Onsager y empleada por Quint y Viillard y Chen:

$$\left(\frac{\partial f'_{ij}}{\partial r} \right)_d = 0 \quad (2.26)$$

La expresión empleada por Lee y Wheaton para presentar su ecuación de conductividad es:

$$\lambda_i = \lambda_i^\infty \left\{ 1 + z_j \sum_{p=2}^s \chi_j^p \sum_{\nu=1}^s t_\nu \chi_j^\nu \left[A_\nu^p(\kappa d)(\beta\kappa) + B_\nu^p(\kappa d)(\beta\kappa)^2 + C_\nu^p(\kappa d)(\beta\kappa)^3 \right] \right\} - \frac{|z_j| \kappa e F}{6\pi\eta(1 + \kappa d)} \left\{ 1 + V_j^{(1)}(\kappa d)(\beta\kappa) + V_j^{(2)}(\kappa d)(\beta\kappa)^2 + \Pi_j^{(5)} \kappa d / 6 \right\} \quad (2.27)$$

donde β es $e^2/\epsilon kT$ y los coeficientes pueden hallarse en el trabajo original de Lee y Wheaton [21] expresados como cocientes de polinomios de q_p y $Tr\{x\} = \exp xEi\{x\}$.

Esta expresión polinómica de Lee y Wheaton se desarrolla en series de potencias de la fuerza iónica para poder compararla con las ecuaciones de otros autores.

Las diferencias indicadas se traducen en distintos valores de los coeficientes de la ecuación de conductividad; ambas ecuaciones conservan el valor calculado por Onsager y Kim para el término de ley límite S .

La diferencia más significativa entre ambas ecuaciones se observa en el término E de la ecuación 1.9. La solución propuesta por Quint y Viillard, reducida al caso simétrico, presenta un valor de la contribución hidrodinámica a E (E_2) exactamente

doble respecto a los valores calculados por Pitts y por otro lado por Fuoss, Hsia y Fernández Prini [20,12]. La solución propuesta por Lee y Wheaton desarrollada en serie de potencias y reducida al caso de electrolitos simétricos, presenta un valor para este coeficiente igual al hallado por Pitts [10] y Fuos-Hsia y Fernández Prini [12].

La discrepancia indicada en E_2 no se refleja significativamente en los valores de conductividad eléctrica calculados, pues la contribución de este término es pequeña y no es responsable de las diferencias en el ámbito más concentrado donde son más relevantes otras aproximaciones realizadas por los autores.

El modelo empleado por Lee y Wheaton [21] incluye la coesfera de Gurney y debido a esto la definición del parámetro de máximo acercamiento entre iones es distinta que en el caso del modelo primitivo empleado por Quint y Viillard.

Para ambas teorías el parámetro de tamaño del modelo lo llamamos d , distancia de máxima aproximación entre iones; que se empleó como un parámetro de ajuste que arrastra muchas de las aproximaciones realizadas por los autores de las ecuaciones de conductividad.

2 Método de Cálculo a Partir de Datos Experimentales

Los datos de conductividad eléctrica determinados en este trabajo se estudiaron mediante las ecuaciones de Fuoss-Hsia y Fernández Prini [12], Quint y Viillard [20] y Lee y Wheaton [21]. Las ecuaciones se implementaron en un programa de cálculo que permitió el estudio de los electrolitos puros y las mezclas medidas.

En el caso de los llamados electrolitos fuertes las concentraciones de cada especie iónica en solución se calcularon a través de los coeficientes estequiométricos y la concentración molar del electrolito en cuestión. En caso de existir asociación iónica, la concentración de las especies en equilibrio se calculó a través de las respectivas constantes de asociación.

Para describir la concentración del electrolito se empleó la concentración en moles

de electrolito, llamada M y la concentración en moles de carga eléctrica C , que coincide con la normalidad de la solución.

Conocida la concentración de las s especies iónicas en solución luego de resolver el equilibrio químico entre ellas, se calculó la fuerza iónica según:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s z_i^2 c_i \quad (2.28)$$

En vista que la ecuación de conductividad nos permite conocer las conductividades iónicas equivalentes de cada ion conocidos I , λ_i^∞ y d , a partir de ellos se calculó la conductividad equivalente de la solución según:

$$\Lambda(I, d) = \sum_{i=1}^s \frac{|z_i| c_i \lambda_i(\lambda_i^\infty, I, d)}{C} \quad (2.29)$$

Esta expresión se empleó para ajustar los parámetros experimentales λ_i^∞ y d , a partir de los datos disponibles de conductividades eléctricas.

El ajuste de estos parámetros no pudo realizarse directamente mediante cuadrados mínimos debido a que esta técnica es sólo aplicable a expresiones lineales en los parámetros ajustados.

Se realizó un desarrollo por serie de Taylor, válido para valores de $\Delta\Lambda$ pequeños, para llegar a la expresión empleada para linealizar el problema:

$$\Delta\Lambda(I) = \sum_i^s \frac{\partial\Lambda}{\partial\lambda_i^\infty}(I) \Delta\lambda_i^\infty + \frac{\partial\Lambda}{\partial K_A}(I) \Delta K_A \quad (2.30)$$

donde $\Delta\Lambda(I) = \Lambda_{exp}(I) - \Lambda_{calc}(I, \lambda_i^\infty, K_A, d)$.

Los valores ajustados de los parámetros λ_i^∞ , K_A y d de los electrolitos se calcularon mediante aproximaciones sucesivas calculadas por cuadrados mínimos. Este proceso se describió gráficamente en el diagrama de la figura 2.1.

Los coeficientes de la matriz empleada para realizar el ajuste por cuadrados mínimos se calcularon a través de expresiones aproximadas según:

$$\frac{\partial\Lambda}{\partial K_A}(I) = \sum_{i=1}^s \frac{|z_i| c_i \lambda_i}{C} \frac{\partial c_i}{\partial K_A}(I) \quad (2.31)$$

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda_i^\infty}(I) = \sum_{i=1}^s \frac{|z_i| c_i \lambda_i}{C} \frac{\partial \lambda_i}{\partial \lambda_i^\infty}(I) \quad (2.32)$$

donde se desechó la dependencia de λ_i con K_A y la dependencia en λ_i^∞ de los términos hidrodinámicos de la ecuación de conductividad para obtener expresiones sencillas.

El proceso iterativo se repitió hasta que los valores de cada $\Delta \lambda_i^\infty$ y ΔK_A fueran menores que 0,001% del valor inicial de cada parámetro.

A pesar de las aproximaciones realizadas, el proceso iterativo convergía muy rápido y bastaron cuatro o cinco ciclos para finalizar el ajuste de datos, en la condición que los parámetros de entrada iniciales fueran los adecuados.

El proceso descrito permite emplear cualquiera de las ecuaciones de conductividad para el sistema electrolítico en estudio a través de llamar la subrutina de cálculo de conductividad adecuada, donde reside la ecuación empleada junto con las derivadas de la conductividad respecto de la concentración. Este programa permite el tratamiento de electrolitos simétricos y asimétricos, asociados o no; simplemente indicando el número de especies en solución a considerar, junto con la subrutina que resuelva el equilibrio químico del electrolito en estudio.

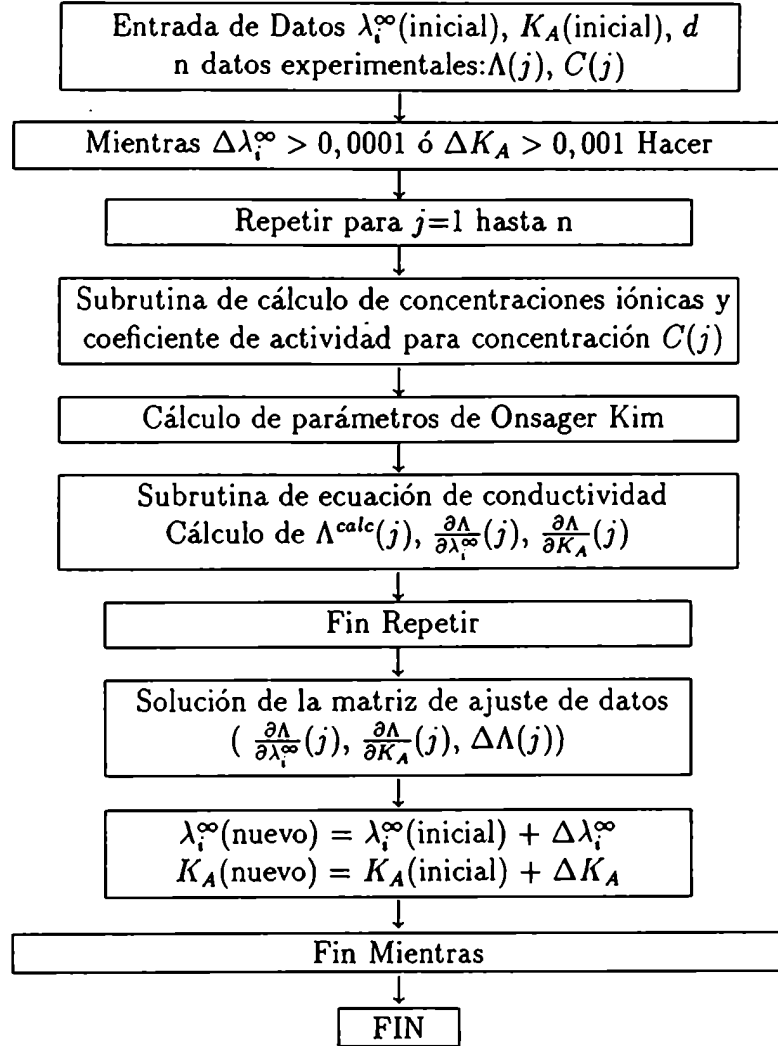
El ajuste de datos realizado se evaluó empleando como criterio la desviación estándar definida por:

$$\sigma^2 = \frac{1}{(n - k)} \sum_{i=1}^n (\Lambda_{exp} - \Lambda_{calc})^2 \quad (2.33)$$

donde n número de datos experimentales y k número de parámetros empleados para el ajuste.

El procedimiento que se describió se adapta especialmente a la obtención de los parámetros λ_i^∞ y K_A . Para el caso de la distancia de máximo acercamiento entre iones d , el valor ajustado de este parámetro se determinó mediante un histograma de los valores calculados de σ del ajuste de datos experimentales, para los valores de d . El valor óptimo de parámetro de máximo acercamiento entre iones se determinó como el valor que minimiza la desviación estándar del ajuste de datos experimentales en ese histograma.

Figura 2.1: Diagrama de Flujo del programa de cálculo de los parámetros de los electrolitos estudiados



2.1 Concentraciones Iónicas en Electrolitos 1:1

Planteando el balance de cargas y masa para la presencia de dos especies iónicas en la solución y para un valor valor de K_A tenemos:



$$c_{X^-} = c_{N^+} \quad c_{NX} + c_{N^+} = M \quad (2.35)$$

$$K_A = \frac{c_{NX} \gamma_0}{c_{X^-} c_{N^+} \gamma_- \gamma_+} \quad (2.36)$$

donde M : molaridad de la sal y consideramos $\gamma_0=1$.

$$c_{X^-} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4MK_A \gamma_+ \gamma_-}}{2K_A \gamma_+ \gamma_-} \quad (2.37)$$

$$c_{N^+} = c_{X^-} \quad (2.38)$$

$$\frac{\partial c_{X^-}}{\partial K_A} = \frac{\partial c_{N^+}}{\partial K_A} = \frac{1 - \sqrt{1 + 4MK_A \gamma_+ \gamma_-}}{2K_A^2 \gamma_+ \gamma_-} + \frac{M}{K_A \sqrt{1 + 4MK_A \gamma_+ \gamma_-}} \quad (2.39)$$

La solución es muy sencilla en el caso de electrolitos simétricos totalmente disociados donde $c_{X^-} = c_{N^+} = M$.

2.2 Concentraciones Iónicas en Electrolito 2:1

Planteando el balance de cargas y masa para la presencia de tres especies iónicas en el medio y un valor de K_A tenemos:



$$c_{X^-} = 2c_{M^{2+}} + c_{MX^+} \quad c_{MX^+} + c_{M^{2+}} = M \quad (2.41)$$

$$K_A = \frac{c_{MX^+} \gamma_+}{c_{X^-} c_{M^{2+}} \gamma_- \gamma_{2+}} \quad (2.42)$$

Como ya se indicó junto con estas expresiones se tomó como válida la expresión de coeficientes de actividad de Debye-Hückel, por la cual: $\gamma_+ = \gamma_-$.

La solución de estas ecuaciones nos permite acceder a la concentración molar de cada ion en el equilibrio según:

$$c_{X^-} = \frac{-(1 - K_A \gamma_{2+} M) + \sqrt{(1 - K_A \gamma_{2+} M)^2 + 8MK_A \gamma_{2+}}}{2K_A \gamma_{2+}} \quad (2.43)$$

$$c_{M^{2+}} = \frac{c_{X^-}}{2 + K_A \gamma_{2+} c_{X^-}} \quad (2.44)$$

$$c_{MX^+} = c_{X^-} - 2c_{M^{2+}} \quad (2.45)$$

Por otro lado podemos calcular la variación de la concentración de cada especie con el valor de K_A según:

$$\frac{\partial c_{X^-}}{\partial K_A} = \frac{\partial c_{M^{2+}}}{\partial K_A} = \frac{1}{2K_A^2 \gamma_{2+}} + FKA \quad (2.46)$$

$$\frac{\partial c_{MX^+}}{\partial K_A} = \frac{1}{2K_A^2 \gamma_{2+}} - FKA \quad (2.47)$$

$$FKA = -\frac{\sqrt{GKA}}{2K_A^2 \gamma_{2+}} + \frac{2K_A M^2 \gamma_{2+} + 6M}{4K_A \sqrt{GKA}} \quad (2.48)$$

$$GKA = 1 + 6K_A \gamma_{2+} M + K_A^2 M^2 \gamma_{2+}^2 \quad (2.49)$$

2.3 Caso Electrolito Mezcla 1:1+2:1

Se caracterizó la mezcla mediante su concentración en moles de carga C , y su fracción de moles de anión debida al electrolito simétrico, definida según:

$$f_{NX} = \frac{c_{NX}}{c_{NX} + 2c_{MX_2}} \quad (2.50)$$



Debido a que en general $d > q$ para los electrolitos simétricos estudiados se consideró la sal 1:1 totalmente disociada, y como único equilibrio de relevancia el dado por la primera constante de asociación del electrolito asimétrico:

$$K_A = \frac{c_{MX^+} \gamma_+}{c_{X^-} - c_{M^{2+}} \gamma_- \gamma_{2+}} \quad (2.53)$$

La solución de los balances de carga, masa y el equilibrio químico nos permite acceder a la concentración molar de cada ion en la solución según:

$$c_{N^+} = f_{NX} C \quad (2.54)$$

$$c_{X^-} = \frac{-1 + K_A \gamma_{2+} (1 + f_{NX}) C / 2 + \sqrt{1 + K_A^2 \gamma_{2+}^2 (1 + f_{NX})^2 C^2 / 4 + (3 - f_{NX}) K_A \gamma_{2+} C}}{2 K_A \gamma_{2+}} \quad (2.55)$$

$$c_{M^{2+}} = \frac{C(1 - f_{NX})}{2(1 + K_A \gamma_{2+} c_{X^-})} \quad (2.56)$$

$$c_{MX^+} = \frac{C(1 - f_{NX})}{2} - c_{M^{2+}} \quad (2.57)$$

Por otro lado podemos calcular la variación de la concentración de cada especie con el valor de K_A según:

$$\frac{\partial c_{X^-}}{\partial K_A} = \frac{\partial c_{M^{2+}}}{\partial K_A} = \frac{1}{2 K_A^2 \gamma_{2+}} + FMKA \quad (2.58)$$

$$\frac{\partial c_{MX^+}}{\partial K_A} = -\frac{1}{2 K_A^2 \gamma_{2+}} - FMKA \quad (2.59)$$

$$\frac{\partial c_{N^+}}{\partial K_A} = 0 \quad (2.60)$$

$$FMKA = \frac{C GMKB}{4 K_A \sqrt{GMKA}} - \frac{\sqrt{GMKA}}{2 K_A^2 \gamma_{2+}} \quad (2.61)$$

$$GMKA = 1 + (1 + f_{NX})^2 K_A^2 \gamma_{2+}^2 C^2 / 4 + (3 - f_{NX}) K_A \gamma_{2+} C \quad (2.62)$$

$$GMKB = 3 - f_{NX} + 0,5C(1 + f_{NX})^2 K_A \quad (2.63)$$

3 Aproximaciones Debidas al Desarrollo en Serie

La forma usual de presentar la dependencia funcional de la conductividad con la fuerza iónica es a través de polinomios de I y $\ln I$, estos polinomios son el resultado de desarrollar en serie las expresiones de los términos electroforéticos y de relajación obtenidos a través de la teoría.

Como vimos en la ecuación 2.27, una forma práctica de expresar estos términos es a través de un polinomio en la variable $\beta\kappa$ o una variable realacionada. Los coeficientes de las potencias de $\beta\kappa$ son expresiones muy complejas de la variable κd , dadas por cocientes de polinomios de la integral exponencial $Ei\{\kappa d\}$ definida según:

$$Ei\{x\} = \int_x^\infty \exp(-r) \frac{dr}{r} \quad (2.64)$$

Estas expresiones se aproximan mediante el desarrollo en serie de la integral exponencial y los cocientes de polinomios se resuelven algebraicamente en forma aproximada.

En el caso del desarrollo realizado para la ecuación de Lee y Wheaton el desarrollo de los coeficientes $A_v^p(\kappa d)$, $B_v^p(\kappa d)$, $C_v^p(\kappa d)$, $V_j^{(1)}(\kappa d)$ y $V_j^{(2)}(\kappa d)$ de la ecuación 2.27 se realizó sobre la base del desarrollo de $Tr\{x\}$ según:

$$Tr\{x\} = -\Gamma - \ln x + [1 - \Gamma]x + \left[\frac{3 - 2\Gamma}{4}\right]x^2 - x \ln x - \frac{x^2}{2} \ln x + \dots = e^x Ei\{x\} \quad (2.65)$$

donde Γ es la constante de Euler y vale 0,577215665.

Las distintas potencias de κ se reordenan según la siguiente expresión empleada para la conductividad iónica individual:

$$\lambda_j = \lambda_j^\infty - S_j^M I^{1/2} + E_j^M I \ln I + J_{1,j}^M I - J_{2,j}^M I^{3/2} + E_j^{3/2,M} I^{3/2} \ln I + J_{3,j}^M I^2 \quad (2.66)$$

A este desarrollo lo llamamos completo. Se analizará la contribución de los distintos coeficientes en la ecuación 2.66.

En el caso de electrolitos simétricos la ecuación desarrollada presenta la ventaja de su simplicidad, pues los coeficientes de la ecuación de conductividad pueden tabularse al ser independientes de la fuerza iónica. No ocurre lo mismo con electrolitos asimétricos que presentan asociación iónica pues los coeficientes de la ecuación de conductividad desarrollada son función de la concentración del electrolito y las expresiones de estos son tan complejas como la ecuación original.

Algunos autores [21,45] consideran que el desarrollo en serie de la ecuación de conductividad reduce el intervalo de concentración en que la ecuación es válida. Este efecto se observa en el caso de la expresión de Quint y Viallard que presenta un ámbito de validez menor que la ecuación de Lee y Wheaton en el caso de electrolitos asimétricos.

Un estudio detallado de la ecuación de Quint y Viallard nos muestra que el coeficiente J_2 calculado por estos autores no describe en forma adecuada el comportamiento de los electrolitos asimétricos estudiados.

La incorporación del coeficiente J_2 en el análisis realizado para el caso de electrolitos simétricos sólo implica una diferencia razonable en el valor del parámetro d ajustado a partir de los datos experimentales. Pero en el caso de electrolitos asimétricos la incorporación de este término hace imposible un ajuste de parámetros en el análisis de datos experimentales de MgCl_2 o BaCl_2 .

Otros autores han observado este problema en la ecuación [47] e indicaron correcciones al trabajo original. Del mismo modo que en el presente trabajo, Perié y Chemla optan no considerar el término J_2 de Quint y Viallard.

Los problemas que presenta la ecuación de Quint y Viallard se deben a las aproximaciones efectuadas al realizar el desarrollo en serie. Quint y Viallard conservan los términos hasta el orden κ^3 como se realiza en los desarrollos tradicionales [12]; pero descartan en la expresión de la integral exponencial, ecuación 2.65, la contribución de los términos $x \ln x$ y $x^2 \ln x$ que a su vez contribuyen a términos de orden κ^3 y $\kappa^3 \ln \kappa$.

Con la idea de evaluar la contribución de los términos ignorados por Quint y

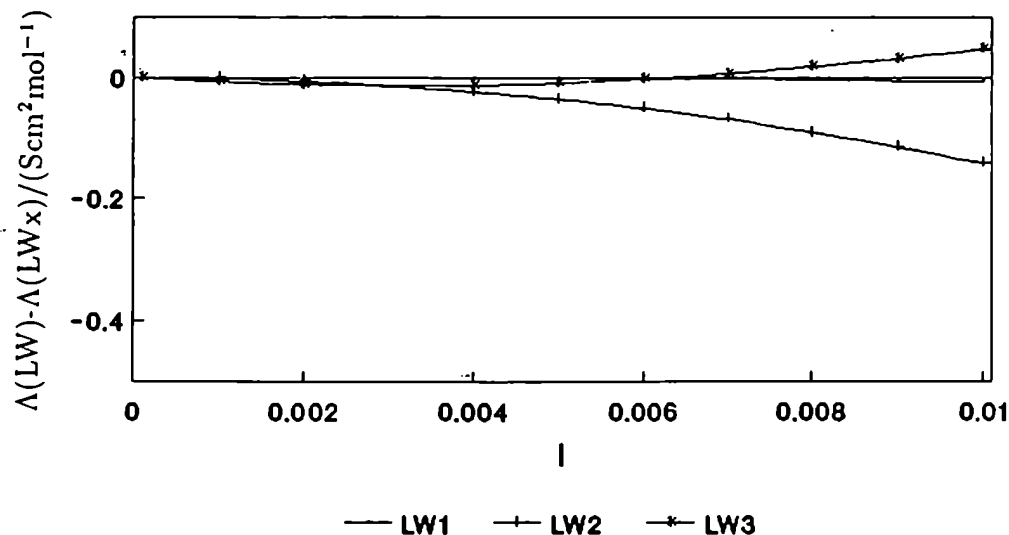


Figura 2.2: Diferencias calculadas entre los valores de conductividad obtenidos mediante LW para NaCl y los obtenidos mediante el desarrollo para las aproximaciones indicadas en el texto

Viallard en el caso de electrolitos simétricos y asimétricos se realizó un desarrollo en serie de la ecuación de Lee y Wheaton de probada eficiencia para electrolitos asimétricos y simétricos [45].

El estudio efectuado se realiza sobre la comparación de las distintas aproximaciones frente a dos juegos de datos de ensayo, uno de estos corresponde a los parámetros de NaCl y el otro a los del MgCl_2 . Estos datos se generan mediante la ecuación original de Lee y Wheaton para los parámetros experimentales λ_i^∞ , d y K_A ; usualmente empleados en este trabajo para esos electrolitos.

Se contrastan las diferentes aproximaciones realizadas en la ecuación desarrollada frente a esos datos hasta fuerza iónica 0,01 molar. Las distintas aproximaciones se nombran según:

- LW: Ecuación original [21]
- LW1: Expresión desarrollada completa, ecuación 2.66 (coeficientes en el apén-

Tabla 2.1: Análisis de los valores de los parámetros calculados para NaCl en cada una de las aproximaciones indicadas

Ecuación	1000 M	Λ^∞	d	σ
	molar	Scm ² mol ⁻¹	nm	Scm ² mol ⁻¹
LW ^a	0-10	126,463	0,38	0,021
LW1 ^b	0-10	126,465	0,38	0,020
LW2 ^c	0-10	126,443	0,45	0,009
LW3 ^d	0-10	126,477	0,37	0,033

^aLW: Ecuación original[21]

^bLW1: Expresión desarrollada completa.

^cLW2: Expresión desarrollada con $J_3 = 0$.

^dLW3: Expresión desarrollada con $J_2 = 0$, $E^{3/2} = 0$ y $J_3 = 0$

dice A)

- LW2: Expresión desarrollada con $J_3 = 0$
- LW3: Expresión desarrollada con $J_2 = 0$, $E^{3/2} = 0$ y $J_3 = 0$

La figura 2.2 nos muestra en el caso de NaCl una muy buena correspondencia entre la ecuación original y el desarrollo completo donde los parámetros hallados por ajuste empleando LW1 son iguales a los de la ecuación original. Al eliminar los términos superiores a J_1 , los valores calculados se apartaron en forma suave de los valores correctos; para fuerza iónica mayor que 0,006 molar se observa un cambio de signo pero las diferencias rondan 0,02 unidades de conductividad hasta una fuerza iónica cercana a 0,09 molar.

En este caso se concluye que esta aproximación es muy buena, incluso mejor que considerar los términos J_2 y $E^{3/2}$ que mejoran el comportamiento a baja fuerza iónica pero a valores de fuerza iónica mayores que 0,006 molar las diferencias superan el error experimental usual.

La aproximación empleada por Quint y Viallard nos lleva a un coeficiente J_2 distinto del empleado en este desarrollo y a $E^{3/2} = 0$ y $J_3 = 0$. Se observa que esta aproximación es inferior a LW2. Incluso la aproximación de Quint y Viallard es inferior a considerar $E^{3/2} = 0$ y $J_3 = 0$ en la expresión desarrollada.

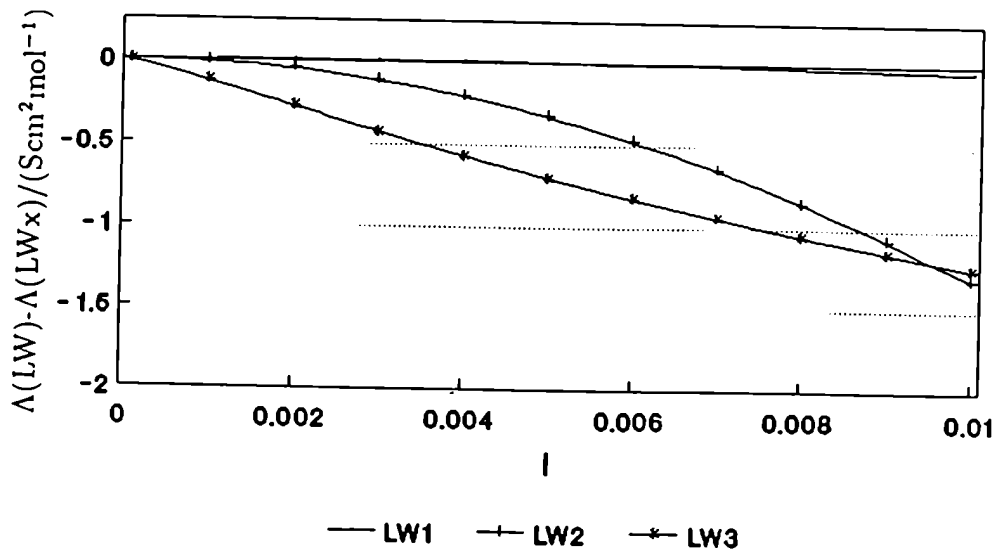


Figura 2.3: Diferencias calculadas entre los valores de conductividad obtenidos mediante LW para MgCl₂ y los obtenidos mediante el desarrollo para las aproximaciones indicadas en el texto

Tabla 2.2: Análisis de los valores de los parámetros calculados para MgCl₂ en cada una de las aproximaciones indicadas

Ecuación	1000 M	Λ^∞	K_A	d	σ
	molar	Scm ² mol ⁻¹	molar ⁻¹	nm	Scm ² mol ⁻¹
LW	0-5	129,74	7,33	0,475	0,017
LW1	0-5	129,74	7,44	0,44	0,017
LW2	0-2	129,76	6,72	0,27	0,018
LW3	0-2	129,71	6,20	0,70	0,016

Como se concluye de la tabla 2.1, las diferencias observadas entre los valores calculados mediante una u otra expresión se traducen en distintos valores del parámetro de distancia de máximo acercamiento entre iones libres d , pero en todos los casos es posible un buen ajuste de los datos experimentales de electrolitos simétricos. Incluso la aproximación LW2 permite un ajuste de parámetros mejor que la ecuación original.

Para el caso de MgCl₂ el comportamiento de las diferentes aproximaciones reali-

zadas sobre el desarrollo en serie es muy distinto.

Como se observa en la figura 2.3, el truncar los términos superiores a J_1 resulta una mala aproximación a la ecuación original (LW3). Se observan diferencias más pequeñas frente a la incorporación de los términos J_2 y $E^{3/2}$ junto con J_1 (LW2). Si en esta última aproximación se elimina el término $E^{3/2}$ las diferencias son mucho mayores que para la aproximación LW3.

La aproximación empleada por Quint y Viillard es, para este caso, muy mala pues, del mismo modo que para electrolitos simétricos, esta aproximación es peor que desechar los términos $E^{3/2}$ y J_3 del desarrollo propuesto. Esto se debe a que el valor de J_2 de Quint y Viillard es mayor que el obtenido por el desarrollo correcto.

Aunque se limite el ámbito de concentración de los datos experimentales, el ajuste de ellos, en esta aproximación, resulta muy difícil.

La tabla 2.2 nos muestra los ajustes de parámetros realizados en las aproximaciones indicadas, concluyendo que la única aproximación buena es la expresión llamada completa (LW1) para la cual no se observan diferencias significativas en todo el ámbito de concentración analizado y además los parámetros calculados coinciden con los parámetros de la ecuación original de Lee y Wheaton.

Como conclusión general observamos que el valor de σ no basta como criterio para evaluar un buen ajuste de parámetros. los parámetros hallados deben ser esencialmente constantes en un intervalo de concentración amplio. La variación de los parámetros al cambiar el entorno de concentración del estudio es un índice claro que los parámetros están afectados porque la ecuación empleada no reproduce en forma adecuada la dependencia funcional de los datos experimentales con la concentración.

La expresión de los coeficientes de la ecuación de conductividad de Lee y Wheaton desarrollada en potencias de la fuerza iónica se describe en el apéndice A. En esta expresión se conservaron todos los términos hasta el orden κ^4 .

Capítulo 3

Medición de Conductividad a 25°C y Presión Atmosférica

1 Introducción

Las medidas de conductividad de los sistemas NaCl-BaCl₂ y NaCl-MgCl₂ en solución acuosa, se realizaron a 25°C empleando procedimientos convencionales de audiofrecuencias [6].

La precisión experimental requerida para observar los efectos de mezcla en estos sistemas requirió extremar los cuidados de la técnica.

El puente empleado, Leeds and Northrup, especialmente indicado para este tipo de medidas, permitió realizar lecturas de impedancia con una precisión de 0,001% en el intervalo comprendido entre 50000 Ω y 100 Ω . El valor de contribución óhmica de la celda se obtuvo mediante el empleo de celdas adecuadas y de una correcta evaluación del efecto de la frecuencia.

Las celdas empleadas fueron construídas con electrodos de platino platinizado. El depósito de negro de platino se enjuagó con agua desionizada durante varios días y finalmente el platinado de los electrodos se limpió mediante electrólisis de soluciones diluidas de H₂SO₄ empleando corriente continua. El platinado se realizó a densidades de corrientes bajas empleando ácido cloroplatínico P.A. al 3% en solución de ácido clorhídrico [48].

La presencia de diferencias de temperatura en el momento de preparar la solución

pueden generar gradientes de concentración dentro de la celda que afectan fuertemente las medidas de resistencia eléctrica (efecto Sorct [49]). En el caso de electrolitos diluidos, la resistencia medida es función del tiempo de permanencia de la solución en la celda, este fenómeno se caracteriza por una disminución del valor de resistencia observado en función del tiempo, que se revierte por el agitado de la solución. Debido a estos dos efectos, las celdas se diseñaron de modo de poder agitar la solución a medir dentro del baño termostático.

La disminución de la resistencia medida con el tiempo fue descrito por Prue [50] y se manifiesta principalmente en celdas de electrodos grandes en cámaras pequeñas. En este caso la proximidad del vidrio de las paredes de la cámara de electrodos puede afectar localmente la concentración del electrolito por intercambio iónico, además la proximidad de las paredes hace que los efectos de superficie sean importantes. Las celdas empleadas para las soluciones diluidas se construyeron respetando estas recomendaciones.

Se emplearon dos tipos distintos de celdas de conductividad para realizar las medidas experimentales en el ámbito diluido.

Las celdas de conductividad se construyeron con cámaras de mezclado de casi un litro de capacidad para minimizar el efecto de contaminación de las soluciones a medir.

Las celdas del tipo A, descritas en la figura 3.1, se emplearon para las determinaciones de conductividad eléctrica de las soluciones más diluidas. Estas celdas se diseñaron empleando electrodos de 1 cm de lado en una celda de más de 6 cm de diámetro. Las ramas de medida estaban separadas más de 12 cm entre sí para evitar el efecto Parker [51]. Las conexiones eléctricas de las celdas se realizaron con alambre de plata de 2 mm de diámetro y platino, lo que garantizó que la contribución óhmica de los conductores de la celda fuera estable.

Las celdas de soluciones diluidas usualmente presentan el problema de los pasantes de electrodos. Estas uniones metal-vidrio se fisuran con relativa facilidad y

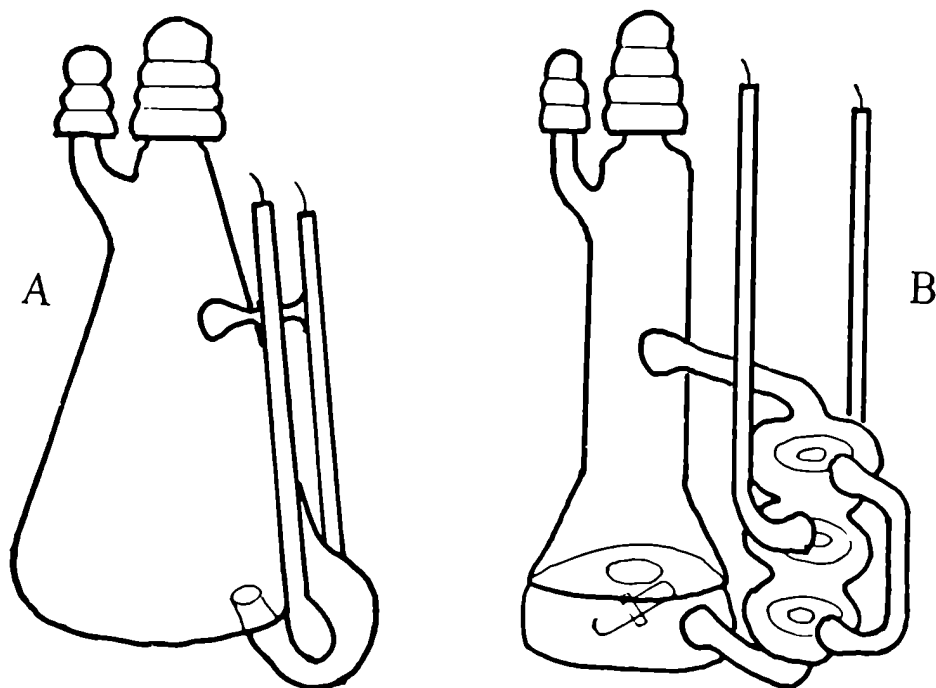


Figura 3.1: *Diagrama de las celdas empleadas para las medidas de soluciones diluidas.*

contaminan la solución presente en la cámara de electrodos. Las celdas del tipo A se construyeron con pasantes de tungsteno [52], de igual coeficiente de dilatación térmica que el vidrio Pyrex, lo que permite realizar pasantes gruesos para soportar los electrodos en forma segura.

La celda del tipo B, ilustrada en la figura 3.1, se construyó empleando tres electrodos del modo propuesto por Barthel [53]. Esta consta de una cámara de mezcla agitada por un buzo magnético y tres electrodos circulares de platino fijos a las paredes de la cámara de electrodos mediante tres apoyos. Dos de los electrodos están conectados eléctricamente entre sí para confinar a las líneas de campo eléctrico dentro de la cámara de electrodos y de este modo hacer independiente la constante de la celda del nivel de electrolito en la cámara de mezcla [53].

Las medidas de resistencia eléctrica del solvente empleado para preparar las diluciones se realizaron en las mismas celdas de medida, empleando una resistencia en paralelo de 30000Ω . Las determinaciones se efectuaron a 1000 y 5000 Hz sin observar

variación con la frecuencia empleada. La contribución del solvente para las soluciones más diluidas, en ningún caso superó el 0,1% de la resistencia medida.

Una correcta interpretación de la dependencia en frecuencia requiere conocer el circuito equivalente de la celda. Este problema no es sencillo y depende de efectos geométricos, electroquímicos e incluso de procesos de difícil control como las fugas a tierra. Estos procesos pueden afectar la dependencia en frecuencia y hasta llegar a invertirla [51,54]. Por ejemplo se ha observado un aumento de la resistencia con la frecuencia para impedancia mayor que 50000 Ω ; esta dependencia anómala se atribuye a fugas a tierra [54].

Con el objeto de evitar problemas en la extrapolación de frecuencia, no se efectuaron mediciones por encima de 3500 Ω , excepto en el caso de analizar la contribución del solvente donde la precisión requerida no es muy grande (1%).

Las medidas se realizaron sobre cuatro frecuencias 10000 Hz, 5000 Hz, 1000 Hz y 500 Hz. La extrapolación se realizó empleando procedimientos clásicos al comprobar una adecuada linealidad de la resistencia medida con la inversa de la raíz cuadrada de la frecuencia [55,56], como se observa en la gráfica 3.2.

Para poder realizar medidas precisas de conductividad eléctrica de electrolitos se requirió de un mecanismo adecuado para conocer la concentración de las soluciones estudiadas. Los métodos analíticos usuales no poseían la precisión necesaria (0,01%) y por ello se recurrió a la técnica de titulación potenciométrica de cloruros del modo descrito en la sección 2.1.

2 Procedimiento Empleado

La presencia de contaminantes en las soluciones de trabajo puede afectar mucho las determinaciones de conductividad.

Para garantizar la pureza de los reactivos se emplearon drogas de calidad P.A., en general de la marca Merck. Se adquirieron frascos nuevos empleados exclusivamente para este trabajo. Estos reactivos se homogenizaron y se analizaron mediante

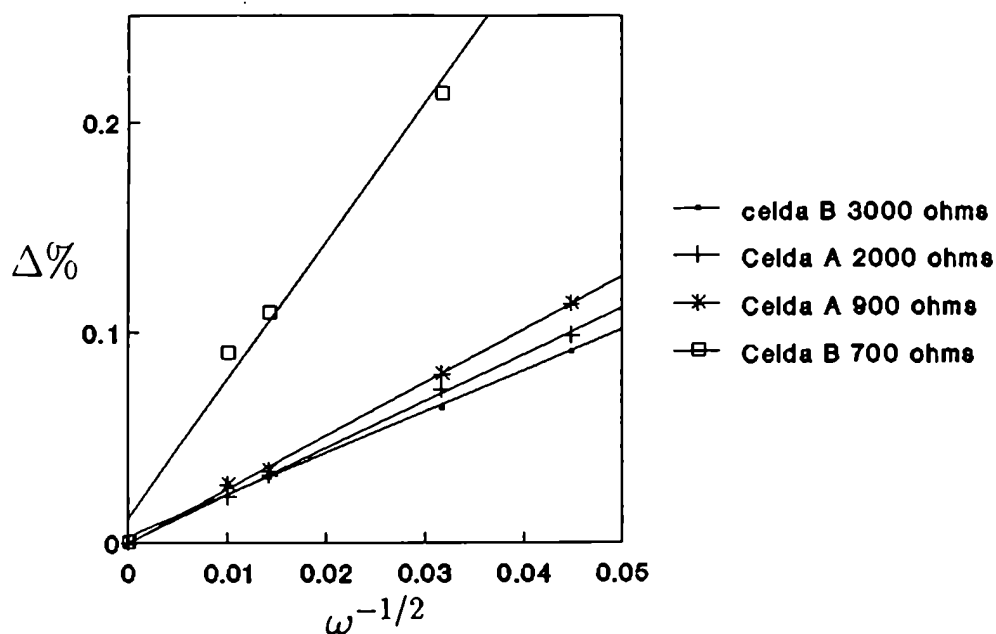


Figura 3.2: Dependencia de la resistencia medida en función de la frecuencia para las celdas empleadas en las medidas de soluciones diluidas. Donde $\Delta\% = 100(R - R_{\infty})/R_{\infty}$ y ω frecuencia en Hz

espectrografía semicuantitativa para asegurar que cumplieran las especificaciones del fabricante.

El cloruro de magnesio empleado fue recrystalizado de una solución saturada a 50°C. El NaCl, KCl y BaCl₂ se emplearon sin otro tratamiento que el molido en mortero de ágata y posterior secado a alta temperatura en vacío durante varias horas.

Las soluciones a medir se prepararon pesando la cantidad adecuada de soluto, que se mezcló con agua desionizada en matraces de vidrio pyrex, que permitieron proteger el electrolito de la contaminación atmosférica. El soluto se pesó en pequeñas cápsulas de vidrio pyrex en una balanza analítica. En el caso del cloruro de magnesio la imposibilidad de trabajar con la sal anhidra obligó a trabajar con una solución concentrada de MgCl₂ y la cantidad de soluto empleada en la preparación de las soluciones se determinó mediante la pesada del matraz.

La solución resultante se llevó a una concentración adecuada mediante el agregado

de agua desmineralizada purificada mediante un equipo de resinas de intercambio iónica Millipore. Toda la operación se realizó bajo flujo de nitrógeno libre de dióxido de carbono.

Finalmente distintas muestras de las soluciones antes descritas se titularon por potenciometría de cloruros empleando nitrato de plata 0,5 N como valorante.

Conocida la composición de la mezcla y su concentración, la solución se transfirió a una bureta de pesada similar a la descrita por Shedlovsky[16]. Haciendo uso de ésta, se agregaron cantidades conocidas de esta solución a la cámara de mezcla de la celda de conductividad conteniendo cantidades ya determinadas de solvente.

La transferencia a la celda también se realizó bajo atmósfera de nitrógeno, empleando para ello la conexión auxiliar que poseen las celdas de conductividad a un lado de las cámaras de mezcla.

El nitrógeno empleado se purificó a través de dos trampas para garantizar la ausencia de CO₂ en el gas: la primera de NaOH concentrado y la segunda de papel de filtro para eliminar cualquier transferencia de la solución de limpieza al gas.

La dilución llevada a cabo en la celda se completa mediante un intenso mezclado seguido de diez minutos de espera para garantizar la termostatación. Antes de la medida, la solución se agita nuevamente dentro del baño para minimizar el efecto Soret e inmediatamente después se mide la resistencia a una frecuencia de 1000 Hz. Luego de unos minutos de reposo se repite la tarea y si los valores hallados se correlacionan con los anteriores, se continúa con las medidas de resistencia eléctrica a 5000, 10000 y 500 Hz. Finalmente se agita nuevamente la solución para repetir todo el trabajo antes de realizar un nuevo agregado.

2.1 Determinación del Título de las Soluciones

Uno de los principales problemas en la titulación de cloruros fue la adecuada determinación del punto final. Mediante el empleo de técnicas tradicionales como las de Volhard, Mohr o empleando colorantes como fluoresceína [57] no fue posible realizar titulaciones de la precisión requerida (0,01%).

El procedimiento elegido fue la titulación por precipitación mediante AgCl, donde el punto final se determinó mediante potenciometría.

Debido al tiempo que lleva al precipitado de AgCl establecer el equilibrio químico con la solución, se leían valores inestables de diferencia de potencial. Este problema se resolvió mediante el agregado de 500 mg de un tensioactivo libre de cloruros (Tergitol de Union Carbide) lo que evitó la formación de cristales grandes y de ese modo se aumentó la superficie de contacto entre los cristales de AgCl y la solución.

La técnica potenciométrica empleada utiliza como electrodo sensible un alambre de plata pulido [58]. Para detectar el punto equivalente de la titulación en forma sensible y reproducible se utilizó la diferencia de potencial entre este electrodo y un electrodo de referencia adecuado

Se empleó un electrodo de referencia del tipo Ag/AgCl/KCl(1 M). El electrodo se construyó empleando la técnica descrita por Ives y Janz [48], y mediante una pastilla de AgCl parcialmente pirolizado, montada sobre un alambre de platino. Este electrodo de forma esférica se anodizó en HCl 1 N a una corriente de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Estos electrodos una vez enjuagados presentaron una alta estabilidad y reproducibilidad durante meses.

El electrodo sensible era un alambre de plata comercial de 10 cm de largo y 1 mm de diámetro; que fue arrollado en forma de espiral después de un pulido mecánico. El electrodo se limpió rutinariamente mediante HNO₃ con un pequeño agregado de NaNO₂ para eliminar el depósito de AgCl sobre él [58].

Con el fin de fijar la fuerza iónica y el pH del medio se empleó un buffer de ácido acético y acetato de sodio. Estos reactivos introducen iones cloruros en el sistema de titulación pues éste es un contaminante habitual en la mayor parte de las drogas de laboratorio, incluso en las de alta calidad.

Este problema se solucionó agregando cantidades constantes de buffer a todas las titulaciones y descontando los blancos determinandos previamente.

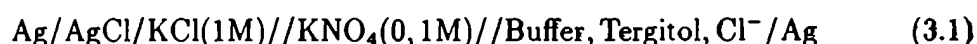
Finalmente la contaminación por cloruros también está presente en el puente salino

del electrodo de referencia, construido mediante una solución de KNO_3 0,5 N. Este problema se resolvió mediante uniones líquidas de vidrio fisurado. El electrodo se montó en una capsula de vidrio pyrex con un pasante de vidrio blando fisurado junto con el puente salino del modo descrito en la figura 3.3.

Las uniones líquidas de vidrio blando fisurado permitieron mediante flujos de electrolito muy bajos (menos de $200 \mu\text{L}/\text{hora}$) garantizar potenciales de unión líquida estables frente a la presencia de precipitado.

El flujo del electrolito del puente salino a través de la unión líquida, se fijó mediante la altura de la columna del KNO_3 del electrodo de referencia. Se eligió una altura de columna de líquido sobre la solución de modo que las fugas de electrolito por la unión de vidrio fisurado fueran del orden de $200 \mu\text{L}/\text{hora}$. La elección del valor de flujo por la unión líquida respondió a que el aporte de iones cloruro a la celda sea menor que $0,2 \mu\text{eq}$ durante el tiempo de titulación. Por otro lado valores de flujo muy bajos no permiten hallar un valor estable de potencial durante la precipitación, probablemente debido a que precipita AgCl dentro de la unión líquida.

El sistema de titulación responde a la siguiente pila:



Las medidas de diferencia de potencial se realizaron mediante un multímetro de cinco dígitos y medio con una impedancia de entrada mayor de $100 \text{M}\Omega$. El sistema fue termostatzado mediante flujo de agua en una camisa que rodeaba la celda de titulación de 100cm^3 de capacidad.

El modo de trabajo consistió en una estandarización del titulante mediante titulación de una muestra conocida de KCl , el punto final se determinó como el punto de máxima pendiente de la curva diferencia de potencial masa de titulante agregada. Las titulaciones siguientes se realizaron a el valor prefijado de potencial determinado de este modo.

El titulante, AgNO_3 0,5 N, presentó sensibilidad a la luz; también se observó la descomposición del precipitado de AgCl en la celda de titulación. Para evitar

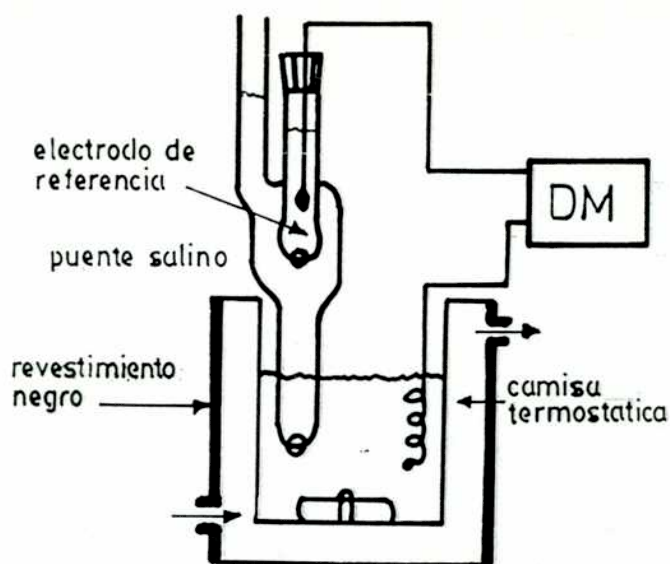


Figura 3.3: Diagrama del sistema de titulación potenciométrica de cloruros por precipitación de cloruro de plata. Se observa la celda termostaticada y el electrodo de referencia con sus dos cámaras

inconvenientes la celda se cubrió con un plástico negro, del empleado para material fotográfico. El AgNO_3 empleado en la valoración de las soluciones se protegió de la luz mediante una cubierta opaca.

En la celda se titulaban 2 meq de cloruro y el punto final se determinaba con una dilución 1:10 del titulante. La reproducibilidad de las determinaciones concentración presentaron un error máximo de 0,01%, cuidando la estabilidad de los valores de potencial leídos y las pesadas de titulante y muestra realizadas. La precisión de los títulos de las soluciones se considera próxima a 0,02% pues las soluciones estandares de KCl empleadas se realizaron por pesada con una incerteza máxima de 0,01%. Por otro lado se obtuvo un buen acuerdo en medidas independientes del título soluciones de MgCl_2 más concentradas donde se realizaron titulación y gravimetría de MgSO_4 .

Las titulaciones se realizaron por pesada, al igual que los estándares. Los estándares se prepararon por pesada de KCl en una balanza analítica (m_{KCl}), en las mismas condiciones se pesó el agua desionizada empleada (m_{solv}) y la concentración

se expresó por kg de solución según:

$$\tilde{m}_{estandard} = \frac{m_{KCl}}{PM_{KCl}(m_{solvente} + m_{KCl})} \quad (3.2)$$

donde PM_{KCl} fue 74,555 g/mol.

Los valores de masa (m) se corrigieron en todos los casos al vacío según la especificación de la balanza empleada. Estas correcciones son críticas, pues al pesar sustancias de diferente densidad los errores cometidos pueden llegar a ser de 0,1%.

La escala elegida para expresar concentración permitió expresar en forma sencilla la concentración de la solución titulada a partir de la masa empleada de titulante ($m_{estandard}$) en la titulación y la masa de solución titulada ($m_{solución}$) según:

$$\tilde{m}_{solución} = \frac{\tilde{m}_{estandard} m_{estandard}}{m_{solución}} \quad (3.3)$$

2.2 Cálculo de la Concentración de los Electrolitos

Los electrolitos a medir se prepararon diluyendo por pesada las soluciones concentradas tituladas. Las diluciones se realizaron directamente en la celda de medida sobre una masa conocida de solvente (m_0). Mediante la bureta de pesada se agregó la masa de la solución stock necesaria (m_1). De este modo la concentración de la solución en la celda de conductividad (\tilde{m}) se determinó según:

$$\tilde{m} = \frac{\tilde{m}_{estandard} m_1}{(m_0 + m_1)} \quad (3.4)$$

Conocida la densidad de la solución fue posible calcular la concentración molar según:

$$C = \tilde{m} \delta \quad (3.5)$$

Para calcular la densidad de las soluciones preparadas en la celda de conductividad debemos conocer los volúmenes molares aparentes de cada uno de los componentes de la mezcla en el electrolito.

$$\delta(m) = \frac{(1000 + \sum_{j=1}^n m_j PM_j)}{(1000/d_0 + \sum_{j=1}^n m_j V_{\phi,j})} \quad (3.6)$$

Tabla 3.1: *Tabla de los parámetros empleados para el calculo de densidad de las mezclas estudiadas*

Soluto	V_ϕ^∞	S_ϕ	Ref.
	cm ³ /mol	10 ^{3/2} cm ^{9/2} /mol ^{3/2}	
<i>NaCl</i>	16.62	1,868	[59]
<i>BaCl₂</i>	22.98	9.706	[60]
<i>MgCl₂</i>	14.02	9.706	[60]

donde m : molalidad de la solución y $V_{\phi,j}$: volumen parcial molar aparente del soluto j . La molalidad de la solución se calcula en forma sencilla a partir de \tilde{m} y es fácilmente generalizable para calcular m_j en el caso de mezclas de electrolitos según:

$$m_j = \frac{\tilde{m}_j}{(1 - 0.001 \sum_{j=1}^n \tilde{m}_j PM_j)} \quad (3.7)$$

Los volúmenes parciales molares aparentes son los correspondientes a los electrolitos puros que componían la mezcla y se conocieron a través de los trabajos experimentales de otros autores que se extrapolan a dilución infinita empleando la ecuación de Debye Hückel [8]:

$$V_\phi = V_\phi^\infty + S_\phi I^{1/2} + \dots \quad (3.8)$$

La tabla 3.1 muestra los valores que fueron empleados para los cálculos de densidad de mezclas diluidas con los que se calculó la concentración molar de las soluciones preparadas.

3 Calibración

Las medidas de conductividad fueron referidas a una calibración realizada mediante un electrolito de referencia adecuado de conductividad específica conocida.

La calibración se resume en conocer la constante geométrica de la celda K definida según:

$$K = \sigma R \quad (3.9)$$

donde σ conductividad específica del electrolito de referencia.

A pesar de la fuerte dependencia de las medidas de conductividad eléctrica con la temperatura ($1\% / ^\circ\text{C}$) no fue necesario el empleo de un patrón primario de temperatura. El valor absoluto de la constante de celda depende del valor de absoluto de temperatura que se empleó en la calibración, pero las medidas de conductividad que se realizaron son relativas a esta calibración. En estas condiciones pequeños errores en el valor absoluto de la temperatura no se transformaron en errores observables en los valores de conductividad determinados; siempre que el error fuera exactamente el mismo para la calibración y las muestras estudiadas.

3.1 Electrolito de Referencia

Se eligió NaCl como electrolito para la calibración de las celdas de conductividad de soluciones diluidas. Esta elección se debió a que este electrolito era una de las sales empleadas en las mezclas de electrolitos estudiadas.

Los valores de conductividad de este electrolito se conocen con mucha precisión desde hace mucho tiempo a través de los trabajos de Shedlovsky [61], Gordon [62] y otros. Trabajos más modernos [63] no hacen más que confirmar la precisión de estos datos.

Los datos de conductividad disponibles en la bibliografía fueron estudiados del modo descrito en el capítulo 2 mediante la ecuación de Fuoss, Hsia y Fernández Prini [12].

Los datos informados en 1932 por Shedlovsky requirieron una corrección debida a cambios en la definición de ohm a partir de 1948 y de la escala de temperatura en 1968.

Shedlovsky emplea un puente calibrado en ohms internacionales y patrones de temperatura similares a los formalizados en 1948 y corregidos en 1968, sus datos los refiere a los estándares de Jones y Bradshaw [64]. Actualmente existen valores nuevos para estos estándares [65], que contemplan estas diferencias; mediante ellos se corrigieron los datos de Shedlovsky empleados para la calibración de las celdas de conductividad, tabla 3.2.

Tabla 3.2: Tabla de datos de Shedlosky para NaCl referidos a los nuevos estándares de conductividad propuestos por Marsh

C	$\Lambda(\text{NaCl})$	C	$\Lambda(\text{NaCl})$
molar	$\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$	molar	$\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$
0,0001	125,55	0,0050	120,61
0,0002	125,20	0,0060	120,11
0,0005	124,46	0,0070	119,65
0,0010	123,70	0,0080	119,22
0,0020	122,63	0,0090	118,82
0,0030	121,84	0,0100	118,47
0,0040	121,17		

Los datos de los distintos autores se referirieron a esta nueva escala que surge de los nuevos valores de los estándares. Para estas correcciones se despreciaron las diferencias en las definiciones de mol, debidas a nuevas determinaciones de peso molecular, y litro (definido a partir de 1964 como dm^3) debido a que son diferencias del orden de 0,002% [66].

Los valores de Λ^∞ y d corresponden a suponer al electrolito como totalmente disociado. El ajuste realizado es muy bueno con un $\sigma = 0,02 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$, para los parámetros $\Lambda^\infty = 126,466 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$ y $d=0,38 \text{ nm}$.

En resumen el electrolito de calibración se describió mediante la siguiente ecuación:

$$\Lambda(C) = 126,466 - 89,601C^{1/2} + 20,201C \ln C + 213,55C - 219,48C^{3/2} \quad (3.10)$$

donde los coeficientes empleados para la ecuación de Fuoss-Hsia y Fernández Prini se evaluaron para los valores de parámetros indicados y para las propiedades de solvente a 25°C .

3.2 Determinación de las Constantes de las Celdas

Esta ecuación permitió calcular las conductividades de las soluciones empleadas según:

$$\sigma = \frac{\Lambda(C) C}{1000} \quad (3.11)$$

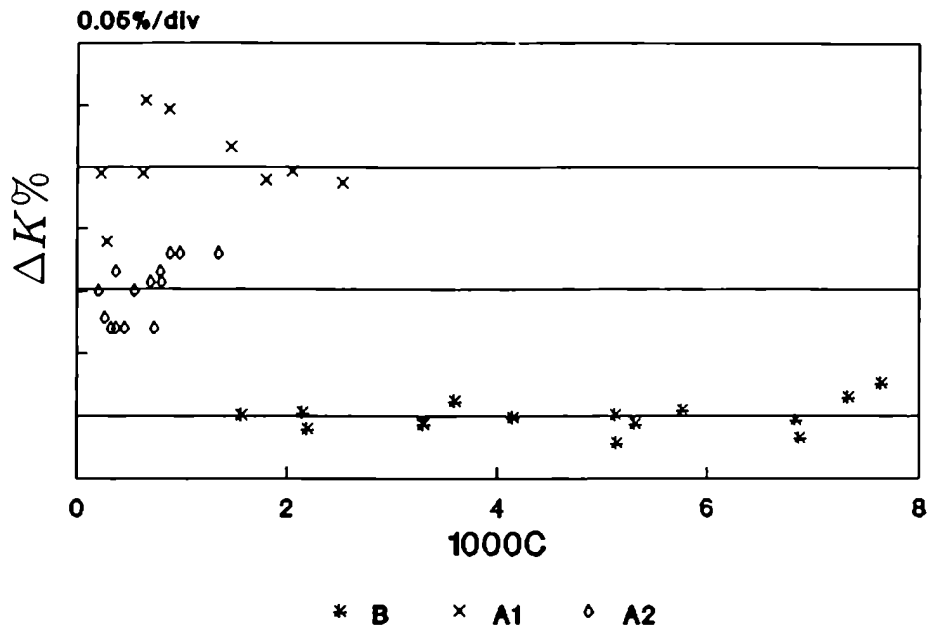


Figura 3.4: Figura describiendo las medidas realizadas de constante de celda empleando NaCl como electrolito de referencia

Finalmente

$$K = \frac{R' C \Lambda(C)}{1000} \quad (3.12)$$

Donde los valores medidos eran C , concentración de la solución, y R' , resistencia de la solución a frecuencia infinita descontada la contribución de solvente.

Los valores de R se calculan por cuadrados mínimos sobre la siguiente ecuación:

$$R(\omega) = R(\infty) + A\omega^{-1/2} \quad (3.13)$$

descontando la conductividad del solvente según:

$$R' = R(\infty)R_0 / (R_0 - R(\infty)) \quad (3.14)$$

Para la realización de este trabajo experimental se emplearon tres celdas, dos del tipo A y una del tipo B.

Para el sistema NaCl-BaCl₂ se empleó la celda A1 construida en 1986 en el taller de vidrio de INIFTA. Lamentablemente uno de los pasantes de los electrodos se

Tabla 3.3: Datos de calibración celda A1

1000C	R'(Ω)	K(cm ⁻¹)
0,216709	3641,56	0,099163
0,861590	928,178	0,099216
1,454891	681,416	0,099185
0,269446	3666,85	0,099109
0,642755	1541,79	0,099223
2,031622	488,021	0,099166
0,613476	1641,15	0,099163
1,792854	552,906	0,099158
2,523088	392,966	0,099156

fisuró meses después lo que impidió continuar trabajando con ella. Para las medidas posteriores se contruyó una celda similar, realizada mediante la misma técnica [52], pero empleando vidrio más delgado sobre el pasante para prevenir fisuras. Esta celda una vez terminada se sometió a un recocido muy prolongado antes de soldarla a la cámara de mezcla con la idea de minimizar la posibilidad de futuras fisuras.

Las celdas del tipo A se emplearon para las soluciones más diluidas, por ser las de constante menor.

El resultado de este trabajo se resume en los valores de calibración

Celda A1: $0,09917 \pm 0,00003 \text{ cm}^{-1}$

Celda A2: $0,13450 \pm 0,00003 \text{ cm}^{-1}$

Celda B: $0,53855 \pm 0,00007 \text{ cm}^{-1}$

Meses después se controlaron estos valores obteniendo un muy buen acuerdo.

Tabla 3.4: *Datos de calibracion celda A2*

1000C	$R'(\Omega)$	$K(\text{cm}^{-1})$
0,979381	1109,79	0,13454
0,203917	5252,36	0,13450
0,453400	2377,20	0,13446
0,789006	1373,94	0,13452
0,323727	3319,94	0,13446
0,544343	1983,98	0,13450
0,889888	1219,95	0,13454
0,369788	2909,28	0,13452
0,737348	1468,15	0,13446
0,363639	2958,26	0,13446
0,811325	1336,46	0,13451
1,345868	810,63	0,13454
0,258424	4152,50	0,13447
0,702603	1541,17	0,13451

Tabla 3.5: *Datos de calibracion celda B*

1000C	$R'(\Omega)$	$K(\text{cm}^{-1})$
7,6373	591,06	0,53869
5,1267	871,56	0,53843
2,1837	2013,39	0,53849
3,5806	1238,89	0,53861
2,1461	2048,40	0,53856
4,1343	1075,94	0,53854
5,7544	778,74	0,53857
7,3243	615,55	0,53863
5,3125	841,87	0,53851
6,8650	655,44	0,53845
1,5612	2802,41	0,53855
3,2867	1347,19	0,53851
5,1225	872,40	0,53855
6,8270	659,08	0,53853

Capítulo 4

Resultados Experimentales en Soluciones Diluidas a 25°C

1 Introducción

Se describen los resultados obtenidos para los sistemas estudiados, y su análisis mediante el empleo de las ecuaciones de Lee y Wheaton y de Quint y Viillard.

La descripción de las mezclas se realiza mediante un único parámetro d , denominado parámetro de máxima aproximación entre iones. Este parámetro es función de la composición de cada mezcla debido a que el modelo empleado es del tipo restringido. Los otros parámetros, λ_j^∞ y K_A , empleados para los cálculos de las mezclas se conocen a través del estudio de la conductividad de los electrolitos puros.

Se define concentración de los electrolitos según C : moles de carga eléctrica /dm³. Otra definición de concentración que empleamos es M : moles de sal /dm³. Finalmente también empleamos fuerza iónica estequiométrica I .

La composición de la mezcla la describimos mediante la fracción de moles de carga del electrolito simétrico: f_{NaCl} ; la fracción molar de NaCl: X_{NaCl} y mediante la fracción de fuerza iónica de cloruro de sodio: Y_{NaCl} .

Estas escalas brindan una descripción similar y la siguiente tabla permite calcular composición y concentración en las distintas escalas para mezclas de electrolitos 1:1+2:1.

Tabla 4.1: *Relación entre las distintas escalas de concentración y composición*

X_{NaCl}	f_{NaCl}	Y_{NaCl}	C/I	M/C
0,0000	0,00000	0,00000	0,66666	0,50000
0,2500	0,14286	0,10000	0,70000	0,57143
0,4000	0,25000	0,18182	0,72727	0,62500
0,5000	0,33333	0,25000	0,75000	0,66667
0,6666	0,50000	0,40000	0,80000	0,75000
0,7500	0,60000	0,50000	0,83333	0,80000
0,8571	0,75000	0,66666	0,88888	0,87500
1,0000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000

2 Resultados para el Sistema NaCl

Las siguientes medidas se refieren al sistema NaCl en agua a 25°C empleado para la calibración de las tres celdas de conductividad para el rango diluido.

Una vez conocida la constante de celda se estuvo en condiciones de calcular los valores de conductividad de este sistema a partir de los valores de resistencia medidos.

Un análisis de estos datos nos mostró, tabla 4.2, un buen acuerdo con los parámetros obtenidos a partir de datos de Shedlovsky [61], Gunning y Gordon [62] y Chiu Fuoss [63], como se observa de la figura 4.1.

Tabla 4.2: *Comparación parámetros para NaCl empleando la ecuación de Fuoss-Hsia y Fernández Prini*

Referencia	d	$\Lambda^\infty(\text{NaCl})$	σ
	nm	$\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$	$\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$
[61]	0,38	126,466	0,021
[62]	0,385	126,485	0,027
[63]	0,38	126,460	0,023
Este Trabajo	0,38	126,464	0,035

El análisis se realizó empleando la ecuación de Fuoss-Hsia y Fernández Prini y en

la figura 4.1 se observa que los datos de conductividad de NaCl debidos a Shedlovsky presentan una pequeña curvatura que apenas supera el error experimental. A pesar de ello el ajuste de datos es muy bueno y la ecuación de conductividad reproduce en forma satisfactoria el comportamiento de la conductividad eléctrica en función de la concentración.

Aunque algunos autores atribuyen al NaCl una constante de asociación muy baja en estas condiciones de presión y temperatura [67], los ensayos realizados arrojaron valores de constante de asociación que no superan la incerteza experimental en este parámetro. Por lo tanto, el análisis de los datos de este sistema se realizó considerando disociación completa de la sal.

Debemos indicar que las medidas que se informaron en la tabla 4.3 se refieren a un gran número de soluciones preparadas y tituladas en forma independiente. Las medidas de conductividad se realizaron en tres celdas diferentes, con diferencias de meses en algunos casos, de modo de garantizar la estabilidad de la calibración empleada.

La tabla 4.4 muestra el resultado del análisis de los datos de conductividad eléctrica de NaCl empleando las ecuaciones de Lee y Wheaton y Quint y Viallard.

3 Resultados para el Sistema BaCl_2

La información experimental para este sistema se conoce a través de las precisas medidas de Shedlovsky y Brown [16] para electrolitos asimétricos en solución acuosa observandose un muy buen acuerdo con las medidas experimentales de este trabajo.

Los datos experimentales obtenidos en el intervalo de concentración entre 0,0003 molar y 0,005 molar se informaron en la tabla 4.5.

El análisis de estos datos experimentales se realizó suponiendo que el electrolito está ligeramente asociado de modo de considerar como despreciable la presencia de agregados mayores que el par iónico: BaCl^+ . Esta aproximación se fundó en la baja concentración que presenta este par iónico en las soluciones estudiadas.

Este electrolito se analizó como una mezcla de tres iones en equilibrio químico

Tabla 4.3: Datos de conductividad eléctrica de NaCl

1000C	$\Lambda(\text{NaCl})$	1000C	$\Lambda(\text{NaCl})$
molar	$\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$	molar	$\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$
0,20392	125,200	2,14608	122,482
0,25842	125,062	2,18367	122,467
0,36364	124,815	2,31432	122,374
0,36979	124,739	3,28671	121,618
0,45340	124,623	3,58064	121,401
0,54434	124,406	4,13432	121,073
0,60593	124,230	5,12251	120,520
0,70260	124,121	5,12668	120,546
0,73735	124,113	5,31251	120,431
0,78901	123,986	5,75438	120,197
0,81133	123,957	6,82698	119,713
0,88989	123,820	6,86503	119,715
0,97938	123,696	7,32434	119,479
1,34587	123,245	7,63727	119,337
1,56120	123,042		

entre sí, según la constante de asociación termodinámica del siguiente equilibrio:



El tratamiento propuesto en el capítulo 2 permitió calcular la constante de asociación que mejor describe el comportamiento del electrolito, y el valor de movilidad del ion BaCl^+ .

Los valores hallados para la movilidad del par iónico mediante las ecuaciones de Lee y Wheaton y de Quint y Viallard concuerdan muy bien dentro del error experimental el que, debido a la pequeña contribución que presenta esta especie a la conductividad total, resultó alto.

La tabla 4.6 nos muestra el análisis realizado mediante las ecuaciones de conductividad. Los valores entre paréntesis corresponden al error estadístico asignado a cada parámetro en el ajuste de datos. Los valores informados entre corchetes cuadrados

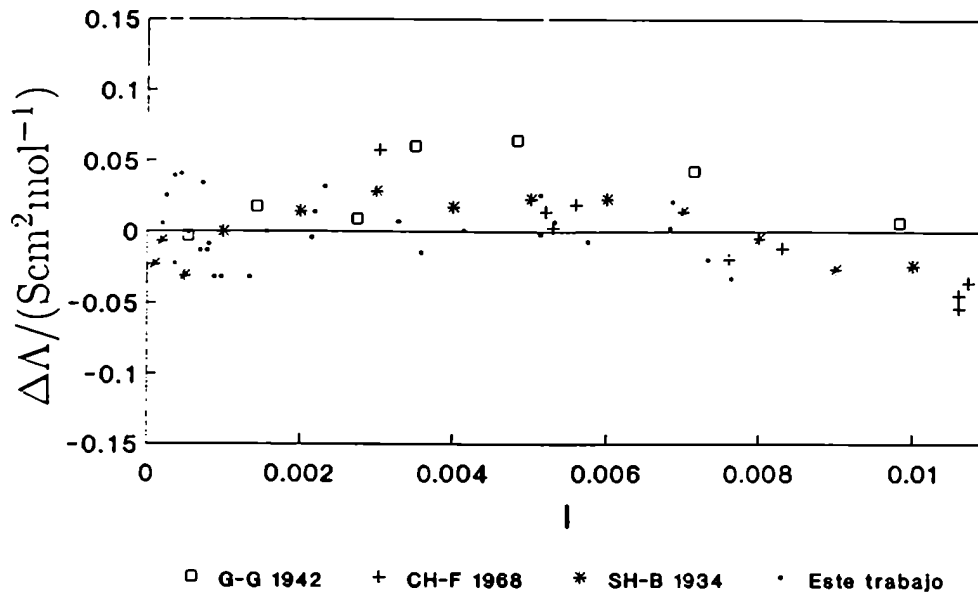


Figura 4.1: Comparación datos de conductividad eléctrica de NaCl contra la bibliografía.

Tabla 4.4: Parámetros de los ajustes para NaCl

Ecuación	d	$\lambda^\infty(\text{Na}^+)$	$\lambda^\infty(\text{Cl}^-)$	σ
	nm	$\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$	$\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$	$\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$
QV $J_2=0$	0,33	50.150	76,32	0,023
LIV	0,38	50.143	76,32	0,021
QV	0,37	50.133	76,32	0,014

corresponden al parámetro que se mantuvo fijo en cada caso, siendo los otros los parámetros ajustados.

Los valores obtenidos mediante el análisis de los datos de conductividad iónica del ion bario surgen de considerar la conductividad iónica a dilución infinita del ion cloruro igual a $76,32 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$ [6].

El mismo análisis para datos de Shedlovsky y Brown [16] dio por resultado los valores $\lambda^\infty(\text{Ba}^+) = 63,68 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$. para un valor de K_A igual a $6,10 \text{ dm}^3/\text{mol}$

Tabla 4.5: Datos de conductividad eléctrica de BaCl₂ a 25°C

1000C	$\Lambda(1/2\text{BaCl}_2)_c$	1000C	$\Lambda(1/2\text{BaCl}_2)_c$
molar	Scm ² mol ⁻¹	molar	Scm ² mol ⁻¹
0,28120	136,994	1,85682	132,337
0,72136	135,125	2,13688	131,802
1,13760	133,932	2,69842	130,866
1,14362	133,951	2,72314	130,831
1,52410	133,036	3,06390	130,315
1,62936	132,805	4,13996	128,906
1,64454	132,768	5,22604	127,709

Tabla 4.6: Análisis de datos de conductividad eléctrica de BaCl₂

C	$\lambda^\infty(1/2\text{Ba}^{2+})$	$\lambda^\infty(\text{BaCl}^+)$	K_A	d	σ
Ecuación de Quint y Viallard con $J_2 = 0$					
0,3-5,2	63,708	38,1	6,72	[0,62]	0,015
	(0,015)	(37)	(1,7)		
	63,706	[30]	6,35	0,62	0,014
Ecuación de Lee y Wheaton					
0,3-5,2	63,753	28,3	7,21	[0,53]	0,013
	(0,014)	(35)	(1,6)		
	63,758	[30]	7,29	0,53	0,013

Los valores entre paréntesis corresponden a las desviaciones estándar del parámetro superior. Los valores entre corchetes cuadrados indican el parámetro fijado mientras los demás son ajustados. Los valores de conductividad a dilución infinita de los cationes se determinaron en base a $\lambda^\infty(\text{Cl}^-)=76,32 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$.

y d igual a 0,62 nm, ($\sigma = 0,01$) empleando la ecuación de Quint y Viallard y $\lambda^\infty(\text{Ba}^+)=63,73 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$, para un valor de K_A igual a 7,02 dm³/mol y d igual a 0,52 nm para la ecuación de Lee y Wheaton.

Los valores de K_A , $\lambda^\infty(\text{BaCl}^+)$ y d están acoplados de modo que resulta difícil separar las distintas contribuciones. El procedimiento empleado para ajustar los parámetros es el descrito anteriormente; se fijó un valor de $\lambda^\infty(\text{BaCl}^+)$ y con él se halló el valor de d que implica el menor valor de σ , a continuación se fija este valor de d y

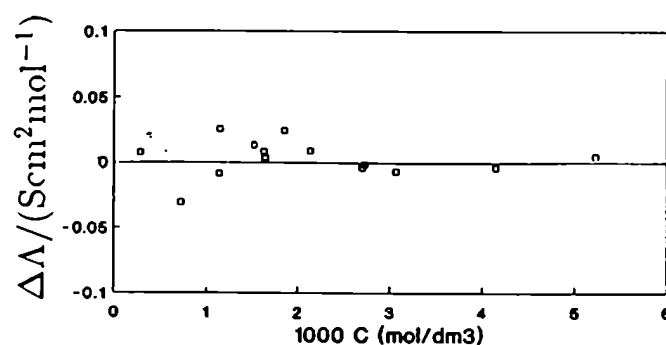


Figura 4.2: Datos de BaCl_2 informados como diferencias al mejor ajuste de datos empleando LW.

se ajustan los demás parámetros. En general un nuevo ajuste para d con este nuevo valor de $\lambda^\infty(\text{BaCl}^+)$ reproduce el valor hallado antes.

Los valores de conductividad iónica a dilución infinita del par iónico ajustados de este modo presentaron una incerteza alta; debido a esto el valor de $\lambda^\infty(\text{BaCl}^+)$ se fijó en $30 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$. Este valor se consideró razonable para todos los casos debido a que el radio de este par iónico es similar al ion $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ y es de esperar que su movilidad sea comparable y de este modo no mayor que $45 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$. De todos modos los ajustes de parámetros realizados dependen muy poco del valor movilidad a dilución infinita del par iónico.

La calidad del ajuste realizado mediante las distintas ecuaciones es muy bueno y no se observaron diferencias que muestren desviaciones sistemáticas para ninguna de las ecuaciones de conductividad empleadas.

La figura 4.2 muestra las diferencias entre los datos experimentales y los calculados mediante la ecuación de Lee y Wheaton, la dispersión que se observó es homogénea y debida al error experimental que por cierto es bastante bajo. Un gráfico similar se obtuvo para el caso de emplear la ecuación de Quint y Viillard.

4 Resultados para el Sistema NaCl -BaCl₂

Una vez conocida la conductividad de los electrolitos puros con la precisión adecuada estamos en condiciones de encarar el estudio de mezclas de ambos.

Se realizaron medidas de conductividad eléctrica de mezclas de cloruros de magnesio y sodio a valores de composición f_{NaCl} de 0,25, 0,50 y 0,75. El intervalo de concentración estudiado comprende 0,00025 molar hasta 0,006 molar y las medidas de conductividad realizadas se informaron en la tabla 4.7.

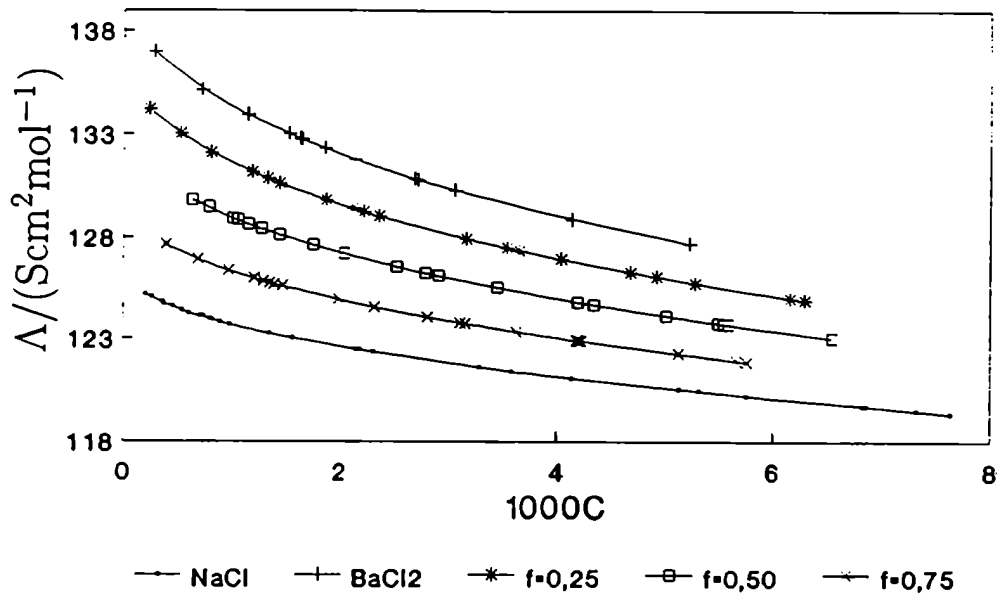


Figura 4.3: Valores de conductividad eléctrica de mezclas de NaCl-BaCl₂

Un análisis sin mucho detalle de los valores hallados para las mezclas nos indicó que éstos se distribuyen en forma regular entre los valores medidos para cada uno de los electrolitos puros, ver figura 4.3.

Fue necesario un estudio más detallado para observar los efectos que genera el mezclado de los electrolitos.

Los datos de las mezclas se analizaron empleando el parámetro d ; los valores de conductividad iónica a dilución infinita de los iones y el valor de constante de

Tabla 4.7: Datos de conductividad eléctrica de mezclas de NaCl-BaCl₂

$f_{\text{NaCl}} = 0,25$		$f_{\text{NaCl}} = 0,50$		$f_{\text{NaCl}} = 0,75$	
1000C	Λ	1000C	Λ	1000C	Λ
molar	$\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$	molar	$\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$	molar	$\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$
0,23826	134,213	0,63284	129,841	0,38969	127,682
0,52378	133,025	0,78793	129,476	0,68805	126,914
0,80667	132,107	1,00473	128,921	0,96455	126,357
1,18735	131,194	1,05376	128,864	1,20142	126,000
1,33051	130,870	1,15293	128,645	1,29066	125,855
1,43623	130,643	1,27075	128,437	1,34767	125,769
1,86933	129,826	1,43953	128,144	1,38600	125,687
2,12328	129,419	1,74806	127,629	1,46654	125,624
2,22834	129,260	2,04106	127,212	1,98170	124,936
2,36948	129,043	2,53084	126,563	2,32324	124,552
3,17013	127,950	2,79661	126,233	2,80975	124,059
3,54336	127,507	2,91584	126,116	3,10989	123,790
3,65850	127,373	3,44998	125,542	3,15811	123,757
4,03998	126,949	4,19179	124,803	3,62352	123,343
4,68187	126,295	4,34366	124,686	4,17938	122,907
4,92043	126,077	5,00659	124,123	4,19797	122,884
5,28000	125,736	5,49229	123,747	4,19816	122,903
6,16545	124,984	5,53993	123,700	4,21853	122,891
6,29402	124,884	5,58597	123,682	5,12213	122,253
6,29435	124,898	6,54605	123,002	5,65835	121,913
				5,76218	121,830

asociación del electrolito asimétrico se obtuvieron del ajuste de datos de los electrolitos puros informado en la sección anterior.

Los datos experimentales permitieron obtener los valores de d que describen el comportamiento de cada mezcla, estos valores no pueden conocerse a partir del modelo empleado, y sólo se puede acceder a ellos a través de un estudio de la conductividad en función de la concentración para cada mezcla. Los valores calculados de parámetro máximo de aproximación entre iones para las mezclas estudiadas se informan en la

Tabla 4.8: *Análisis de los datos de conductividad eléctrica de mezclas de NaCl-BaCl₂*

f_{Na}	d	$\lambda^\infty(1/2Ba^{2+})$	K_A	σ
Ecuación de Quint y Viillard con $J_2 = 0$				
0,25	0,58	[63,706]	[6,35]	0,020
	[0,58]	63,722 (0,010)	6,48 (0,05)	0,016
0,50	0,53	[63,706]	[6,35]	0,019
	[0,53]	63,761 (0,014)	6,57 (0,07)	0,015
0,75	0,46	[63,706]	[6,35]	0,017
	[0,46]	63,756 (0,032)	6,45 (0,16)	0,016
Ecuación de Lee y Wheaton				
0,25	0,58	[63,758]	[7,29]	0,026
	[0,58]	63,731 (0,015)	7,13 (0,07)	0,023
0,50	0,59	[63,758]	[7,29]	0,017
	[0,59]	63,760 (0,016)	7,32 (0,07)	0,017
0,75	0,525	[63,758]	[7,29]	0,017
	[0,525]	63,812 (0,032)	7,54 (0,16)	0,016

Los valores entre paréntesis corresponden a las desviaciones estandar del parámetro superior. Los valores entre corchetes cuadrados indican el parámetro que se fijó mientras los demás se ajustan.

tabla 4.8 para las ecuaciones de conductividad empleadas.

El valor del parámetro d de las mezclas depende marcadamente de las ecuaciones que se apliquen para calcularlo.

Los valores obtenidos para el parámetro d se informaron en la figura 4.7 y no son de interpretación sencilla. Los valores obtenidos empleando la ecuación de Quint y Viillard se distribuyen en forma muy próxima a una dependencia lineal frente a f_{NaCl} . Para el caso de emplear la ecuación de Lee y Wheaton la curva obtenida presenta un máximo próximo a una composición $f_{NaCl} = 0,4$ con valores del parámetro de máximo acercamiento entre iones muy distintos de una dependencia lineal con la composición.

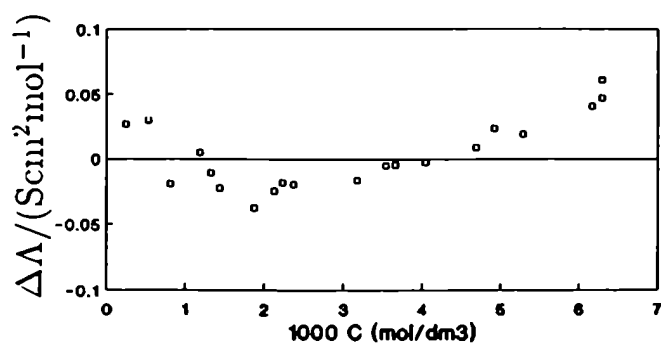


Figura 4.4: Valores experimentales para la mezcla del sistema NaCl-BaCl₂ correspondiente a $f_{\text{NaCl}} = 0,25$.

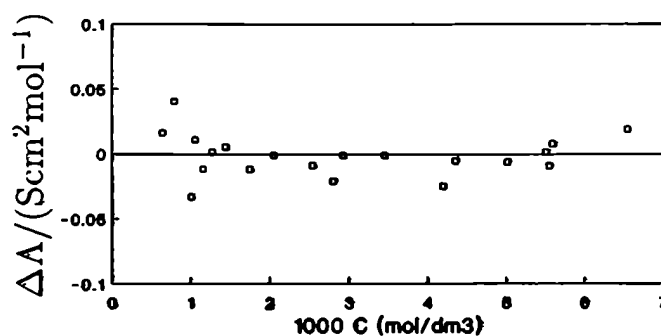


Figura 4.5: Valores experimentales para la mezcla del sistema NaCl-BaCl₂ correspondiente a $f_{\text{NaCl}} = 0,50$.

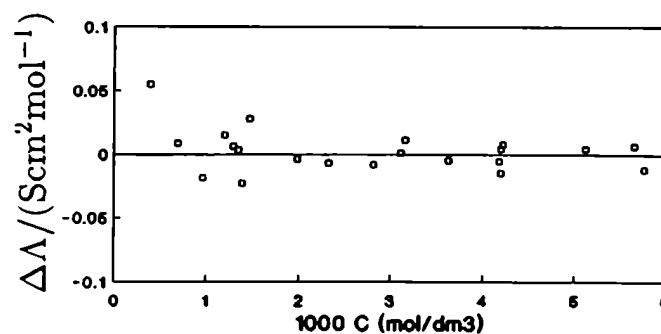


Figura 4.6: Valores experimentales para la mezcla del sistema NaCl-BaCl₂ correspondiente a $f_{\text{NaCl}} = 0,75$.

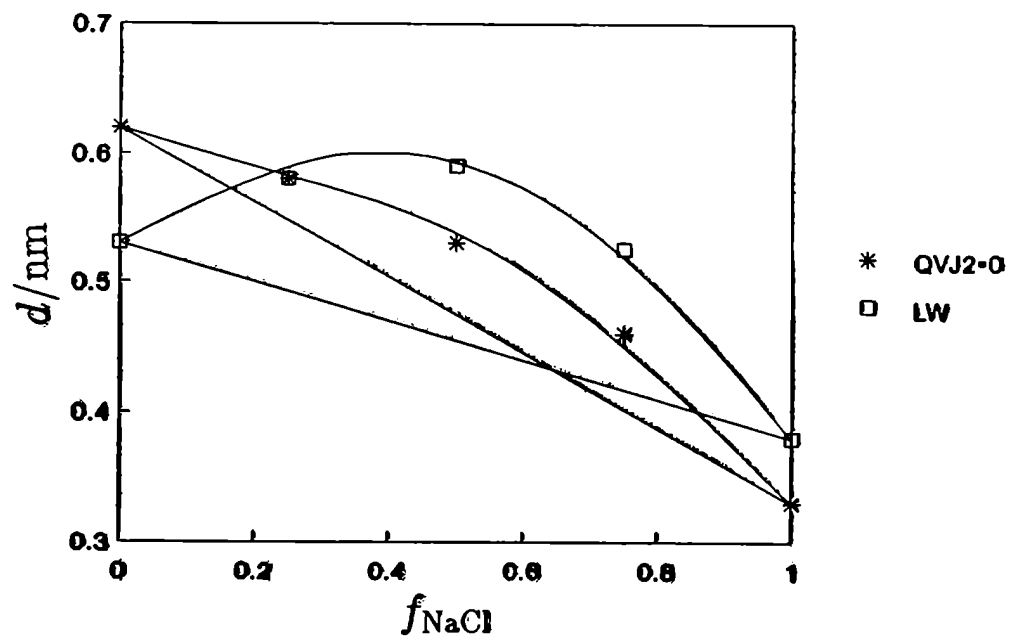


Figura 4.7: Valores experimentales de d para las mezclas del sistema $NaCl-BaCl_2$ que describen mejor los datos

5 Resultados para el Sistema MgCl₂

Este sistema se estudió en el ámbito de 0,0003 molar hasta 0.0097 molar y los valores de conductividad eléctrica determinados se informan en la tabla 4.9.

La tabla 4.10 muestra el estudio realizado para los datos informados en este trabajo. Se empleó el mismo tratamiento que en el caso de BaCl₂, pero en este caso el equilibrio químico considerado fue:



El valor de conductividad a dilución infinita del par iónico ($\lambda^{\infty}(\text{MgCl}_2)$) empleado se fijó en $30 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$ del mismo modo que en el análisis de los datos experimentales de BaCl₂. Ambos pares iónicos presentan una estructura similar y es de esperar que posean una movilidad parecida. Esta afirmación se corresponde con los valores de $\lambda^{\infty}(\text{MgCl}_2)$ ajustados a partir de los datos de conductividad de soluciones diluidas de cloruro de magnesio informados en la tabla 4.10. Del mismo modo indicado en la sección 3 el ajuste de datos cambia muy poco al variar la elección del valor de conductividad a dilución infinita del par asociado.

Los datos se ajustaron sin mostrar desviaciones sistemáticas debidas al tratamiento teórico, como se observa en la figura 4.8 donde se graficaron los valores de dispersión de cada dato experimental comparados a los calculados mediante la ecuación de Lee y Wheaton.

Al estudiar los datos disponibles en la bibliografía para el MgCl₂ se observaron grandes discrepancias en los resultados de distintos autores. Estas diferencias, que superan el 0,1%, exceden la incerteza experimental común a este tipo de medidas.

Un análisis realizado por Miller y colaboradores [68] de los datos experimentales de conductividad eléctrica de soluciones acuosas de MgCl₂ a 25°C disponibles en la bibliografía considera los datos debidos a Shedlovsky y Brown [16] como los más precisos hasta 1984.

Tabla 4.9: Datos de conductividad eléctrica de $MgCl_2$

1000C	$\Lambda(1/2MgCl_2)$	1000C	$\Lambda(1/2MgCl_2)$
molar	Scm^2mol^{-1}	molar	Scm^2mol^{-1}
0,24742	126,956	3,7357	119,678
0,38774	126,251	4,0727	119,274
0,58468	125,511	4,0798	119,305
0,62244	125,383	4,7068	118,620
1,1181	123,945	5,1947	118,110
1,4798	123,117	5,6039	117,742
1,7256	122,608	6,9201	116,687
2,5463	121,249	7,1798	116,477
2,8565	120,803	7,7946	115,991
2,9165	120,732	8,3725	115,598
3,4354	120,009	9,7338	114,745
3,4376	120,015		

Tabla 4.10: Análisis de los datos de conductividad eléctrica de $MgCl_2$

C	$\lambda^\infty(1/2 Mg^{2+})$	$\lambda^\infty(MgCl^+)$	K_A	d	σ
Ecuación de Quint y Viillard con $J_2 = 0$					
0,3 4,7	53.387 (0,014)	49.5 (29)	10,8 (2,7)	[0,77]	0,017
	53,380	[30]	9,22	0,77	0,016
0,3 9,7	53,340	[30]	5,58	0,61	0,022
Ecuación de Lee y Wheaton					
0,3 9,7	53,421 (0,012)	32.1 (21)	7,45 (1,2)	[0,475]	0,018
	53,420	[30]	7,33	0,475	0,017

Los valores entre paréntesis corresponden a las desviaciones estandar del parámetro superior. Los valores entre corchetes cuadrados indican el parámetro fijado mientras que los demás son ajustados. Los valores de conductividad a dilución infinita de los cationes se determinaron en base a $\lambda^\infty(Cl^-)=76,32 Scm^2mol^{-1}$.

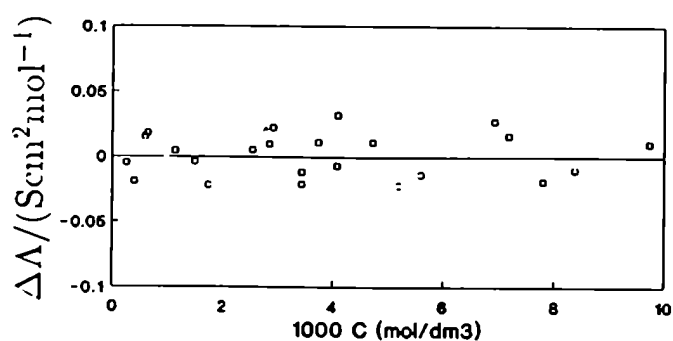


Figura 4.8: Datos de $MgCl_2$ informados como diferencias al mejor ajuste de datos empleando la ecuación de Lee y Wheaton

Un análisis de estos datos mostró que los valores de conductividad informados por Shedlovsky para las soluciones más diluidas son sistemáticamente inferiores respecto a trabajos más modernos donde se emplearon otras técnicas para determinar la concentración del electrolito. Shedlovsky preparaba una sal doble de magnesio y amonio que luego fundía en atmósfera de HCl para obtener un residuo neutro de cloruro de magnesio que pesaba para preparar las soluciones. Este procedimiento aparentemente impurificaba la sal o le introducía un error sistemático en los títulos de las soluciones.

Las medidas de otros autores en general no disponen de la precisión requerida, tal es el caso de las medidas de Fisher y Fox [69] que presentan una dispersión muy alta en el análisis realizado. Las medidas de Broadwater y Evans [70] presentan un comportamiento en concentración que no permitió un adecuado ajuste de los parámetros; al descartar los datos más diluidos se observó una coherencia mayor y ya fue posible un ajuste razonable.

Datos bibliográficos de otros autores fueron estudiados por Miller y colaboradores quienes aconsejan no considerarlos [68], estos datos son debidos a Van Rysselberhe (1937) [71], Postler (1970) [72], Suhrmann (1953) [73], Kondrat'ev (1963) [74], Than (1968) [75] y Berecz (1973) [76]. En estos casos, las medidas de conductividad difieren en varias unidades entre ellas y frente a datos considerados más precisos.

Las medidas realizadas en este trabajo muestran una buena consistencia con otros

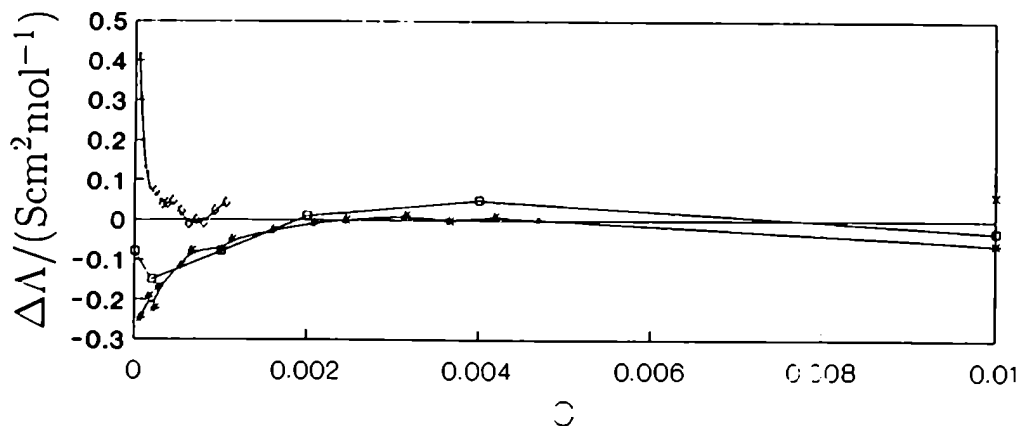


Figura 4.9: Diferencias entre los datos informados por distintos autores para el sistema MgCl_2

Donde \square datos de Miller et al [68], $*$ datos de Shedlovsky [16], \diamond datos para $C > 0,0001$ debidos a Broadwater [70], \times datos de Phang y Stokes [77]

datos de transporte independientes, tabla 4.9.

Los juegos de datos de conductividad eléctrica debidos a Shedlovsky, Fisher y Fox y Broadwater y Evans se estudiaron en detalle mediante el gráfico de la figura 4.9. En este gráfico se muestran las diferencias entre los valores informados por los distintos autores y los valores calculados mediante los parámetros de la tabla 4.10 para la ecuación de Lee y Wheaton; este procedimiento permitió ver diferencias muy pequeñas y de este modo realizar un estudio crítico de los datos existentes para este sistema.

Los datos de Broadwater y Evans de 1974 [70] mostraron una marcada curvatura hacia un valor de conductividad a dilución infinita que se conoce como erróneo [78]. En 1980, Kay indicó que los seis primeros puntos de este juego de datos presentan problemas. Durante el análisis de estos datos se observó que no es posible un ajuste razonable de parámetros mediante las ecuaciones de Lee y Wheaton o Quint y Viallard, sin desechar estos puntos. Respecto a los puntos más concentrados, estos presentaron un muy buen acuerdo con los datos informados en este trabajo con

diferencias que no superan 0,05 unidades de conductividad.

Kay [78,68] mencionó la inconsistencia que presenta el valor de dilución infinita de Shedlosvsky frente a sus datos de número de transporte a dilución infinita y atribuyó esta diferencia a un error en los datos de Shedlosvsky. En el gráfico de la figura 4.9, los datos de Shedlosvsky mostraron una discrepancia crecientes al aumentar la dilución frente a los datos de referencia, este fenómeno quizás se deba a un error en la concentración o a contaminación del electrolito durante la preparación de las soluciones. Pero a diferencia de los datos de conductividad debidos a Broadwater et al, fue posible realizar un buen ajuste de datos con parámetros que difieren marcadamente de los propuestos en este trabajo para MgCl_2 . El valor de conductividad a dilución infinita obtenido a partir de los datos de conductividad eléctrica de Shedlosvsky empleando la ecuación de Lee y Wheaton resultó ser $129,42 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$; mientras que el valor obtenido a partir de este trabajo experimental fue $129,74 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$.

Finalmente se graficaron, en la figura 4.9, los valores informados por Miller *et al* en 1984 [68] de su resumen crítico de los datos disponibles en ese momento para este sistema.

Los valores graficados muestran una inconsistencia similar a la observada para el juego de datos de Broadwater; pero que en este caso surge de asumir un valor de dilución infinita correcto, obtenido mediante número de transporte a dilución infinita, y componerlo con los datos de Shedlosvsky mediante una curva suave de interpolación. El resultado es una pobre estimación de los valores de conductividad para el rango diluido con diferencias a los datos que se informan del orden de 0,08 unidades de conductividad o más.

Respecto al valor de dilución infinita que Miller empleó, este surge de datos de f_{em} , debidos a Phang y Stokes[77], con los que Miller calculó números de transporte y número de transporte a dilución infinita. A partir de estos datos Miller estima el valor de conductividad a dilución infinita del MgCl_2 en $129,63 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$.

En el extremo de la figura 4.9 se colocó el valor más diluido del trabajo de Phang

Tabla 4.11: *Valores interpolados de conductividad eléctrica de MgCl₂ en el ámbito diluido*

1000 <i>C</i> molar	$\Lambda(1/2\text{MgCl}_2)$ Scm ² mol ⁻¹	1000 <i>M</i> molar	$\Lambda_{\text{corr}}(1/2\text{MgCl}_2)$ [68] Scm ² mol ⁻¹
0,00000	129,71	0,00000	129,63
0,00020	127,24	0,00010	127,09
0,00100	124,24	0,00050	124,16
0,00200	122,13	0,00100	122,16
0,00400	119,36	0,00200	119,41
0,01000	114,57	0,00500	114,54

y Stokes de 1980 [77]. Estos autores informan sus datos experimentales con un error próximo a 0,05% y la diferencia observada se explica por el error experimental de ambos juegos de datos.

6 Resultados para el Sistema NaCl-MgCl₂

Las medidas de conductividad realizadas para este sistema se mostraron en la figura 4.10.

A diferencia del sistema BaCl₂-NaCl, para MgCl₂-NaCl se observó la existencia de un valor de concentración (0,0015 molar) donde los electrolitos puros y las mezclas medidas presentan valores muy próximos de conductividad eléctrica debido a que los valores de conductividad a dilución infinita de los electrolitos puros son similares.

Las mezclas estudiadas se prepararon a los mismos valores de composición que las mezclas de BaCl₂ y NaCl, y se informaron en la tabla 4.12.

Los parámetros determinados para los electrolitos puros (tablas 4.4 y 4.10) se emplearon para calcular los valores de parámetro de máximo acercamiento entre iones para cada mezcla.

Para verificar la consistencia del tratamiento se ajustaron los valores de dilución infinita para el ion magnesio y la constante de asociación para el cloruro de magnesio

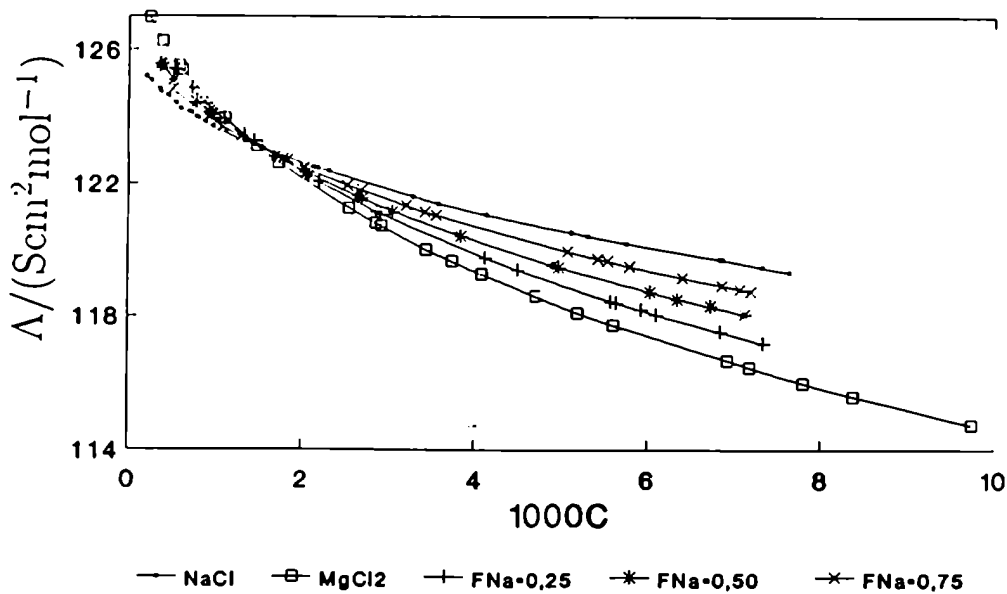


Figura 4.10: Valores experimentales para las mezclas del sistema NaCl-MgCl_2 .

a partir de los datos de las mezclas del modo realizado para el otro sistema mezcla estudiado, sección 4. Las diferencias observadas entre los parámetros así hallados y los obtenidos a partir de los electrolitos puros, sólo superan el error estadístico la mezcla de composición 0,25 en cloruro de sodio.

Los resultados se observan en la tabla 4.13 donde se informó el análisis de las distintas mezclas.

Las diferencias observadas para la composición 0,25 se debió a una pequeña dependencia sistemática que se observa en la curvatura que muestran los datos experimentales de esta mezcla en el gráfico de las dispersiones de los valores calculados, ver la figura 4.11.

El estudio de la distribución de los valores de d de las mezclas nos muestra la presencia de un máximo muy marcado en el caso de emplear la ecuación de Lee y Wheaton; el empleo de la solución de Quint y Viillard también muestra un máximo pero no tan marcado. El máximo en los valores de d se observa próximo a la fracción

Tabla 4.12: Datos de conductividad eléctrica de mezclas de NaCl-MgCl₂

$f_{\text{NaCl}} = 0,25$		$f_{\text{NaCl}} = 0,50$		$f_{\text{NaCl}} = 0,75$	
1000C	Λ	1000C	Λ	1000C	Λ
molar	Scm ² mol ⁻¹	molar	Scm ² mol ⁻¹	molar	Scm ² mol ⁻¹
0,53196	125,414	0,36233	125,591	0,50297	124,805
0,55358	125,354	0,37613	125,551	1,01497	123,832
0,73296	124,833	0,40485	125,455	1,08957	123,679
0,90012	124,386	0,52017	125,088	1,29982	123,408
0,90132	124,388	0,78273	124,421	1,78079	122,738
1,11368	123,912	0,92586	124,134	1,83378	122,705
1,33953	123,445	0,94820	124,076	2,02972	122,463
1,45138	123,266	0,96702	124,044	2,52068	121,939
2,08039	122,217	1,69156	122,797	2,69583	121,813
2,19900	122,039	2,05062	122,311	3,20920	121,338
2,86220	121,152	2,64808	121,624	3,42240	121,146
2,91148	121,080	2,69711	121,558	3,54991	121,058
4,11538	119,781	3,04818	121,159	5,08425	119,960
4,49913	119,414	3,83916	120,431	5,42709	119,743
5,57439	118,460	4,90938	119,541	5,54375	119,682
5,64372	118,408	4,97895	119,495	5,79074	119,503
5,93245	118,199	6,03004	118,749	6,40605	119,164
6,10321	118,046	6,34638	118,519	6,85937	118,933
6,84022	117,535	6,72584	118,314	7,06490	118,821
7,34002	117,189	7,11890	118,069	7,19599	118,760

equivalente de sodio de 0,25 para ambas teorías.

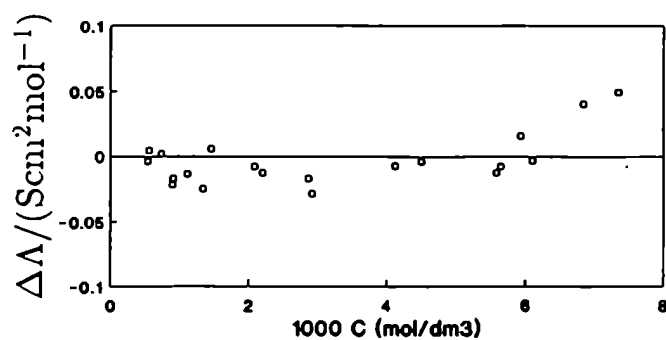


Figura 4.11: Valores experimentales para la mezcla del sistema NaCl-MgCl₂ correspondiente a $f_{\text{NaCl}} = 0,25$.

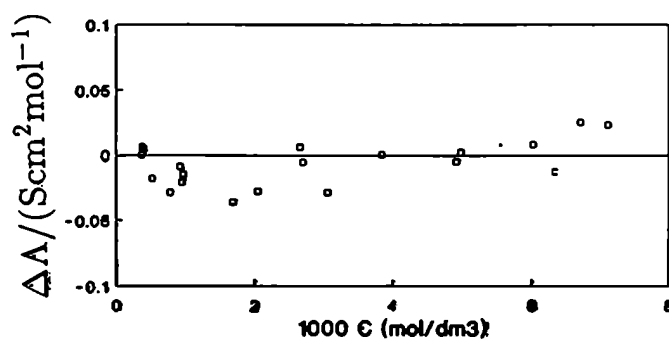


Figura 4.12: Valores experimentales para la mezcla del sistema NaCl-MgCl₂ correspondiente a $f_{\text{NaCl}} = 0,50$.

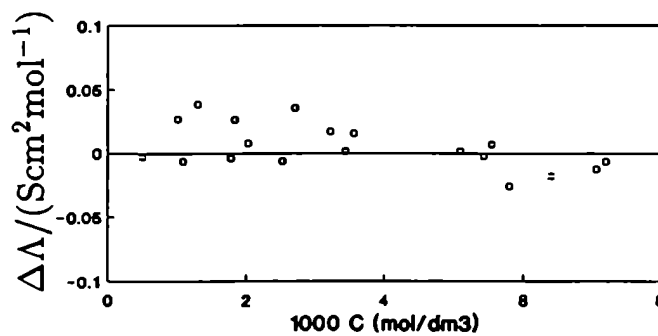


Figura 4.13: Valores experimentales para la mezcla del sistema NaCl-MgCl₂ correspondiente a $f_{\text{NaCl}} = 0,75$.

Tabla 4.13: *Análisis de conductividad eléctrica de mezclas de NaCl-MgCl₂*

f_{NaCl}	d	$\lambda^\infty(1/2\text{Mg}^{2+})$	K_A	σ
Ecuación de Quint y Viillard con $J_2 = 0$				
0,25	0,77	[53,380]	[9,22]	0,026
	[0,77]	53,451 (0,013)	9,88 (0,13)	0,014
0,50	0,67	[53,380]	[9,22]	0,013
	[0,67]	53,404 (0,013)	9,34 (0,15)	0,011
0,75	0,555	[53,380]	[9,22]	0,018
	[0,555]	53,423 (0,078)	9,63 (0,74)	0,020
Ecuación de Lee y Wheaton				
0,25	0,78	[53,420]	[7,33]	0,019
	[0,78]	53,393 (0,010)	7,19 (0,05)	0,017
0,50	0,70	[53,420]	[7,33]	0,018
	[0,70]	53,383 (0,012)	7,17 (0,07)	0,015
0,75	0,575	[53,420]	[7,33]	0,018
	[0,575]	53,511 (0,031)	7,72 (0,15)	0,015

Los valores entre paréntesis corresponden a las desviaciones estandar del parámetro superior. Los valores entre corchetes cuadrados indican el parámetro fijado mientras los demás son ajustados.

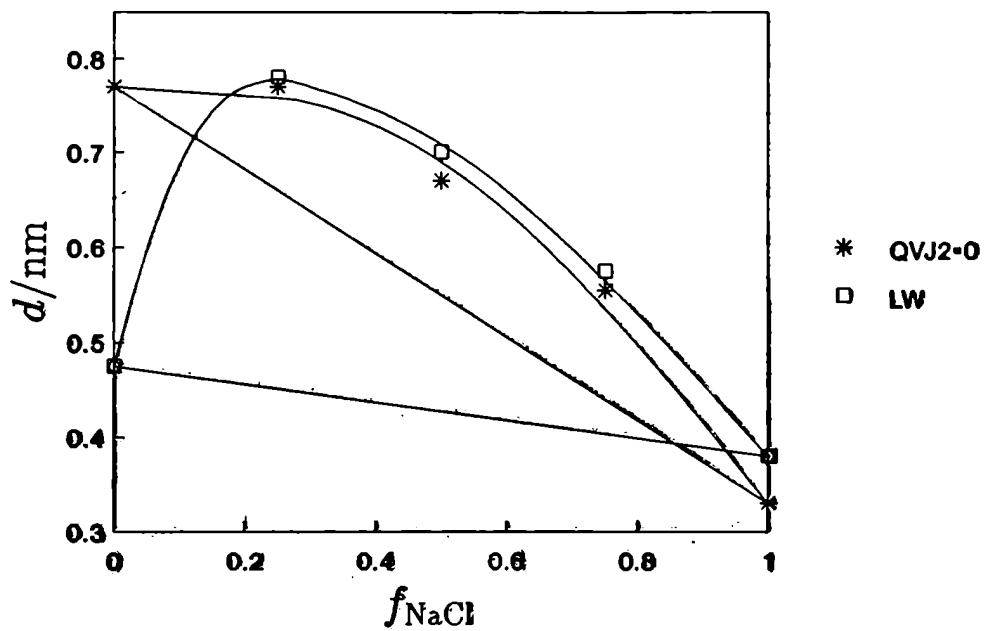


Figura 4.14: Valores experimentales de d para las mezclas del sistema NaCl-MgCl_2 . Los valores informados son los que describen mejor los datos experimentales

Capítulo 5

Medición de Conductividad en Soluciones Concentradas

1 Introducción

Con la idea de extender el estudio de uno de los sistemas al ámbito de soluciones concentradas, se determinó la conductividad de soluciones acuosas de NaCl, MgCl₂ y sus mezclas en el intervalo de concentraciones de 1 M hasta 9 M en fuerza iónica. La elección de este sistema se debió a la importancia que presentan estos componentes en la naturaleza. En los últimos años, se ha trabajado mucho sobre las propiedades de transporte de este sistema a concentraciones elevadas con la intención es conocer todas las propiedades de transporte de una serie característica de estas mezclas.

El presente trabajo se sumó al esfuerzo internacional por conocer las propiedades de transporte de este sistema determinando conductividad eléctrica a 25°C. Se realizaron mediciones de conductividad en NaCl, MgCl₂ y mezclas de ambos para composiciones de fracción molar de 0,25, 0,50 y 0,75. Otros investigadores realizan medidas de número de transporte (B. Kay, Carnegie-Mellon, Pittsburgh), coeficientes de difusión, coeficientes de actividad y densidad (D. Miller y J. Rard, LLNL, California, y A. Albright y R. Mathew, TCHU, Forth Worth) y viscosidad y coeficiente de intradifusión (L. Woolf y R. Mills, ANU, Canberra, Australia), para mezclas de las mismas composiciones [79].

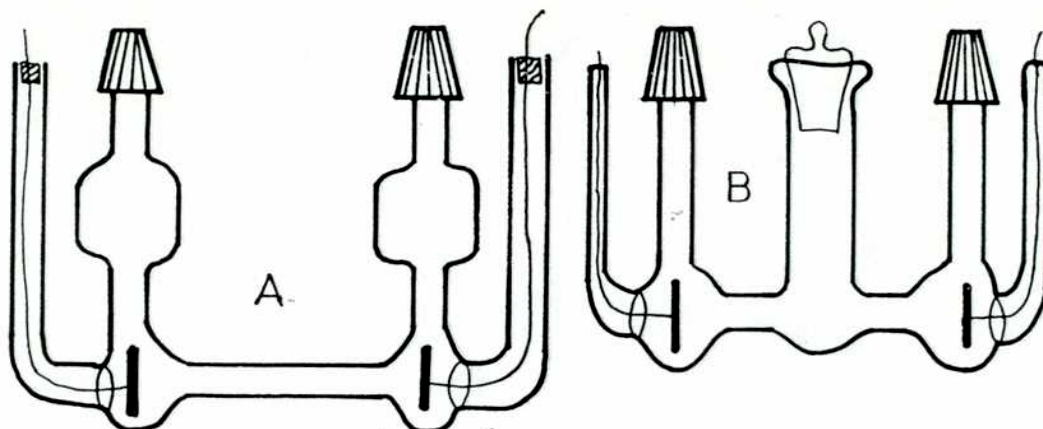


Figura 5.1: Diagrama de las celdas empleadas para las medidas de soluciones concentradas. Ambas celdas fueron construidas con cámaras de mezcla para evitar efecto Soret.

2 Procedimiento Empleado

Debido a los altos valores de conductividad específica de las soluciones estudiadas se emplearon celdas de diseño capilar provistas de cámaras de mezclado para evitar el efecto Soret como las descritas en la figura 5.1.

Las celdas empleadas fueron calibradas mediante estándares de KCl de concentración 1 Demal y 0,1 Demal en equilibrio con el dióxido de carbono atmosférico.

Los valores de constante de celda medidos se informan en la tabla 5.1 y fueron calculado mediante los valores de conductividad específica determinados por Jones y Bradshaw y corregidos por Marsh [65].

Las soluciones estándar se prepararon en matraces de 500 cm³, empleando KCl P.A. molido y secado a 300°C bajo vacío durante más de 10 hs. Este tratamiento térmico se llevó a cabo en cápsulas de vidrio Pyrex de forma cilíndrica y con tapas de esmeril sin engrasar. Luego del secado en vacío estas cápsulas se enfriaron y se conservaron en desecadores con pentóxido de fosforo. Finalmente en estas mismas cápsulas se realizó la pesada del KCl empleado para preparar las soluciones estándar.

Antes de ser calibradas, las celdas se llenaron con mercurio para determinar la

resistencia óhmica de los contactos. Este tipo de información es muy importante para la medición de valores bajos de resistencia donde el error cometido al despreciar este efecto puede llegar al 0,1%. Los valores determinados fueron 0,11 Ω y 0,08 Ω para las celdas de 136,50 cm^{-1} (celda A) y 33,798 cm^{-1} (celda B) respectivamente.

Las medidas se realizaron a 1000 Hz y 50000 Hz, no observándose dependencia con la frecuencia; por lo tanto se asignó el promedio de ambas frecuencias al valor de frecuencia infinita.

Las soluciones de NaCl, MgCl₂ y sus mezclas se prepararon mediante dilución por pesada de soluciones concentradas de título conocido. Las pesadas se realizaron dentro de una balanza analítica durante el agregado de solución, que se realizó empleando tres buretas de tornillo para los agregados de solución de MgCl₂, NaCl y agua desionizada hasta conseguir la concentración deseada. Las soluciones se prepararon en matraces de 100 cm^3 , conectados a las buretas de tornillo mediante delgados tubos de Teflón.

Tabla 5.1: *Tabla de datos de calibración de las celdas de soluciones concentradas*

C	$R' (\Omega)$	$K_{\text{celdaA}}(\text{cm}^{-1})$
1,0 D	1226,45	136,50
1,0 D	1226,80	136,54
0,1 D	10624,0	136,51
0,1 D	10621,5	136,50

C	$R' (\Omega)$	$K_{\text{celdaB}}(\text{cm}^{-1})$
1,0 D	303,845	33,802
1,0 D	303,850	33,802
0,1 D	2629,82	33,795
0,1 D	2629,75	33,794

El título de las soluciones concentradas se determinó mediante titulación potenciométrica de cloruros del mismo modo al descrito para soluciones diluidas en el capítulo 3.

Para la solución más concentrada de MgCl₂ existía la posibilidad de realizar una gravimetría de MgSO₄ para confirmar el título de las soluciones. La gravimetría se realizó sobre la solución 6,2316 M (en moles de carga) obteniendo un título de 6.2290 M; observando una diferencia del 0,04% que es comparable al error experimental de la gravimetría realizada. La técnica que se empleó consistió en calcinar, en exceso de H₂SO₄, muestras de cloruro de magnesio para obtener un precipitado de

sulfato de magnesio. La gravimetría se realizó en una capsula de platino sobre 18 cm³ de muestra, la capsula se calentó mediante un difusor para evitar proyecciones; finalmente el sólido se colocó en la llama de un mecker hasta peso constante cuidando de no superar los 500°C. Antes de cada pesada la cápsula se enfrió en un desecador con pentóxido de fósforo.

3 Cálculo de la Concentración de los Electrolitos

En el caso de soluciones concentradas no fue posible realizar un cálculo simplificado como el empleado para soluciones diluidas.

En este caso las variaciones en la densidad debidas a los solutos son grandes. Afortunadamente existen datos de muy buena precisión para NaCl y MgCl₂ en un amplio ámbito de concentración. En el caso de las mezclas estudiadas, los valores de densidad se conocieron a través de una comunicación personal del Dr. D. G. Miller [4.9], quien facilitó dicha información, debida a su laboratorio, antes de publicarse (tabla 5.3).

En el caso de electrolitos puros se recurrió a una interpolación de los datos de densidad disponibles en bibliografía. El formalismo elegido es el debido a Pitzer [80] de probada precisión para soluciones concentradas.

$$V_{\phi} = V_{\phi}^{\infty} + \nu |z_m z_x| (A_{\nu}/3b) \ln 1 + bI^{1/2} - 2\nu_m \nu_x RT B m \quad (5.1)$$

donde $\nu = \nu_m + \nu_x$, A_{ν} es el coeficiente de Debye Hückel (1,868 a 25°C), $b = 1, 2$ y m : molalidad.

Los parámetros necesarios para la descripción de la densidad de NaCl y MgCl₂ se informan en la tabla 5.2. Para estos ajustes se emplearon datos de soluciones concentradas, entre 0,3 y 6 M provenientes de datos bibliográficos [81.68]. Al comparar los valores de densidad calculados mediante la ecuación 5.1 con los existentes en la bibliografía no se observaron diferencias mayores que el 0,01% [68].

Las soluciones se prepararon por dilución por pesada de soluciones más concentradas del modo descrito en la sección anterior. Todas las pesadas realizadas se

Tabla 5.2: *Parámetros empleados en la ecuación 5.1 para densidad de NaCl y MgCl₂*

	V_{ϕ}^{∞}	z_m	z_x	ν_m	ν_x	$10^5 B$
NaCl	16,640	+1	-1	1	1	-1,26
MgCl ₂	14,352	+2	-1	1	2	-1,73

corrigieron al vacío y mediante esos valores de masa se calcularon los títulos de modo similar al descrito en el capítulo 3.

Tabla 5.3: *Datos de densidad empleados para calcular concentración de las mezclas concentradas debidos a D. G. Miller y colaboradores.*

M	X_{NaCl}	δ (g/cm ³)
0,5	0,00	1,0353
1,0	0,00	1,0720
2,0	0,00	1,1419
3,0	0,00	1,2083
0,5	0,25	1,03087
1,0	0,25	1,06348
2,0	0,25	1,12558
3,0	0,25	1,18503
3,6	0,25	1,21986
0,5	0,50	1,02640
1,0	0,50	1,05473
2,0	0,50	1,10918
3,0	0,50	1,16137
3,7	0,50	1,19805

M	X_{NaCl}	δ (g/cm ³)
0,5	0,75	1,02188
1,0	0,75	1,04593
2,0	0,75	1,09229
3,0	0,75	1,13709
3,8	0,75	1,17151
0,5	1,00	1,0173
1,0	1,00	1,0371
2,0	1,00	1,0753
3,0	1,00	1,1122

4 Resultados de Medidas de Conductividad Eléctrica en Soluciones Concentradas

4.1 Introducción

En soluciones concentradas se presenta el problema de no tener tratamientos teóricos que predigan el comportamiento de la conductividad eléctrica de los electrolitos puros o de sus mezclas.

En estas condiciones el análisis realizado se centró en una descripción experimental en el ámbito accesible, limitado por la separación en dos fases de las mezclas a valores de concentración molar mayores de 3,5 M a 25°C [79].

4.2 Resultados para Soluciones Concentradas de NaCl

Los datos obtenidos para este sistema se contrastaron con datos de bibliografía debidos a Chambers y Stokes, considerados de muy alta precisión [82], y frente a datos de Chiu y Fuoss más modernos [63].

El acuerdo con los datos de Chambers y Stokes es muy bueno, correlacionan con diferencias del orden de 0,01%, diferencias que son debidas a la incerteza experimental de ambos juegos de datos, como se observa en la figura 5.2.

Tabla 5.4: *Datos de conductividad eléctrica de soluciones concentradas de NaCl*

M	C	I	$\Lambda(\text{NaCl})$
molar	molar	molar	$\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$
0,50	0,50	0.50	93,58
1,00	1,00	1.00	85,71
2,00	2,00	2.00	74,68
3,00	3,00	3.00	65,55

Frente al los puntos más concentrados del trabajo de Chiu y Fuoss se observa una diferencia significativa. Esta diferencia se atribuye a un error en la densidad del electrolito, debido al empleo de una expresión del tipo ley límite para concentraciones

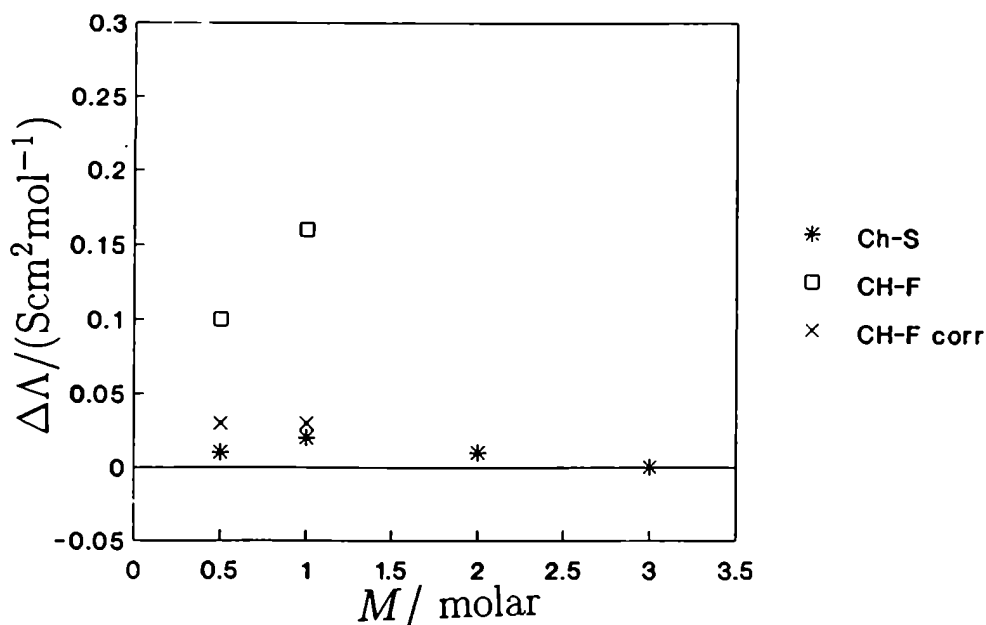


Figura 5.2: Valores de conductividad de NaCl concentrado según varios autores

Diferencias de los valores de conductividad informados en la tabla 5.4 frente a: *Chambers y Stokes [82], □ Chiu y Fuoss [63] y × Datos de Chiu y Fuoss corregidos a los valores correctos de densidad según el texto

mayores que 0,1 M. Este error se traduce en diferencias de más de 0,1 Scm²mol⁻¹ para las concentraciones 0,5 M y 1,0 M. Recalculando los valores de conductividad eléctrica de estos autores con los valores correctos de densidad a esa concentración, las diferencias desaparecieron y los juegos de datos concuerdan dentro del error experimental, como se observa en la figura 5.2.

4.3 Resultados para Soluciones Concentradas de MgCl₂

Se determinaron las conductividades de soluciones acuosas de MgCl₂ a 25°C para valores de concentración molar de la sal de 0.5, 1,0, 2,0 y 3,0 molar y estos valores se informaron en la tabla 5.5.

Para este sistema no se dispone de datos experimentales de precisión suficiente para efectuar una comparación. Los únicos datos disponibles en la biblio-

grafía son debidos a Phang y Stokes y estos autores asumen un error máximo de 0,1% en sus medidas [77].

La figura 5.3 muestra las diferencias entre los valores informados por Miller et al para las mismas concentraciones estudiadas en este trabajo. Los datos de Miller se basan en un estudio crítico de los datos existentes hasta 1984 para este sistema y, en el ámbito que hacemos referencia, son datos de Phang y Stokes interpolados mediante curvas suaves.

Las diferencias observadas al contrastar las medidas realizadas con estos datos son sistemáticamente grandes ($0,1 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$) y comparables a la incerteza experimental informada para los datos. Phang y Stokes utilizaron gravimetría de AgCl para conocer el título de las soluciones que estudiaron. Esta técnica presenta errores por defecto en forma sistemática debido a la formación de coloides muy estables que hacen que la precipitación de AgCl sea incompleta y a este efecto se atribuyen las diferencias observadas.

Actualmente existe un trabajo sobre conductividad de soluciones concentradas de MgCl_2 debido a Weingartner y colaboradores [83]. Estos autores observan diferencias similares a las indicadas en este trabajo en los datos de Miller *et al*. La información experimental de Weingartner *et al* concuerda, dentro del error experimental, con los valores de conductividad de la tabla 5.5, como se observa en el gráfico 5.3.

Tabla 5.5: Datos de conductividad de MgCl_2

M	C	I	$\Lambda(1/2 \text{ MgCl}_2)$
$\text{mol}(\text{MgCl}_2)/\text{dm}^3$	$\text{mol}(1/2\text{MgCl}_2)/\text{dm}^3$		$\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$
0,50	1,00	1,50	71.08
1,00	2,00	3,00	58.05
2,00	4,00	6,00	39.457
3,00	6,00	9,00	25.648

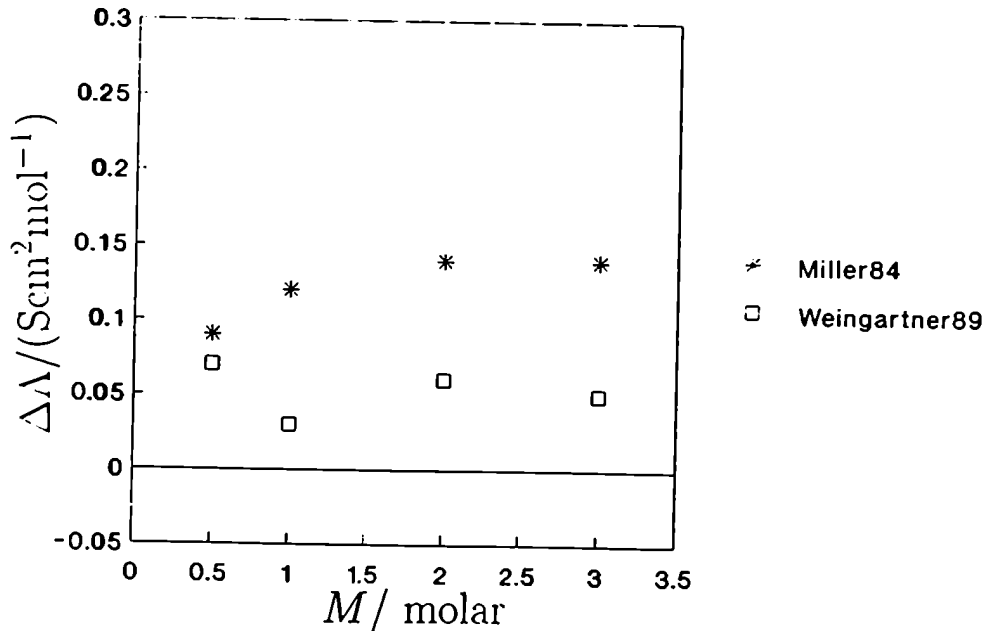


Figura 5.3: Gráfico de las diferencias observadas entre los valores informados por otros autores y datos propios para MgCl_2 .

4.4 Resultados para Soluciones Concentradas de Mezclas de NaCl y MgCl_2

La figura 5.4 nos muestra el comportamiento general de la conductividad eléctrica de este sistema. En la tabla 5.6 se informan datos de conductividad electrolítica de mezclas de fracción molar: 0,25, 0,50 y 0,75, en el ámbito de concentraciones desde 0,5 molar hasta casi 4 molar.

En caso de desear una descripción completa de la conductividad eléctrica de este sistema, se requiere conocer los valores de efecto de mezcla también a una fuerza iónica fija.

Este análisis fue posible mediante la interpolación de los datos experimentales de los electrolitos puros empleando un polinomio en potencias de I . Una vez conocidos los valores de conductividad de los electrolitos componentes de la mezclas a la fuerza iónica de la mezcla se pudo realizar un cálculo de λ exceso para cada una de las mezclas estudiadas.

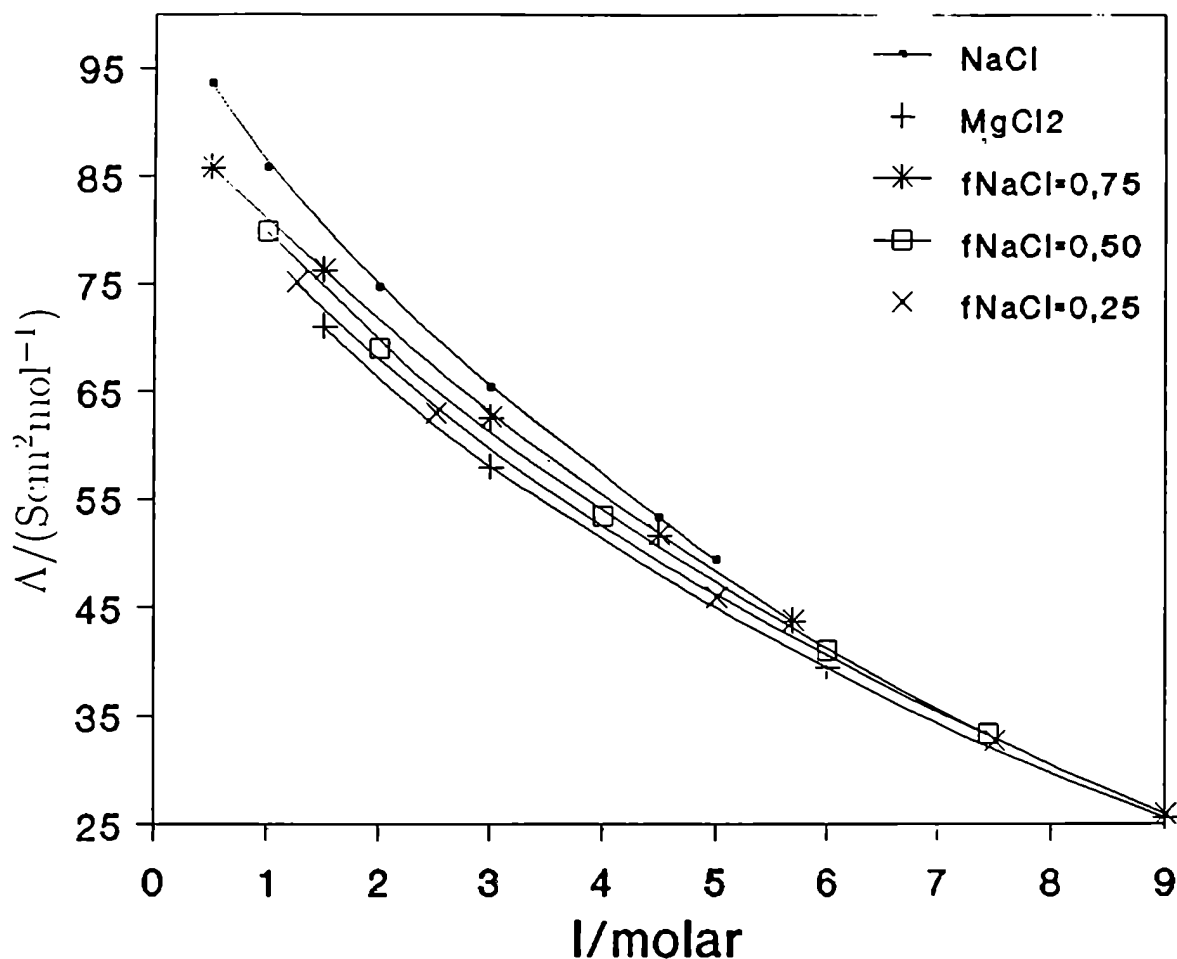


Figura 5.4: Valores de conductividad de soluciones acuosas de NaCl, MgCl₂ y sus mezclas, en el ámbito concentrado

La interpolación de los datos de los electrolitos puros se realizó ajustando las diferencias ($\Lambda - \Lambda^\infty + S\sqrt{I}$) mediante una curva polinómica. Para valores de fuerza iónica de 4, 4.5 y 5 M se tomaron los datos de Chambers y Stokes[82]. Todos los valores empleados en la interpolación se describen en el apéndice B.

Los valores de conductividad de exceso calculados, presentaron una dependencia con la fuerza iónica suave y fueron la mejor forma de interpolar los valores de las mezclas a los valores deseados de fuerza iónica, como se concluyó a partir de la figura 5.5.

Los valores de conductividad de exceso pueden calcularse mediante una serie de

Tabla 5.6: Datos de conductividad de soluciones acuosas de mezclas de NaCl y MgCl₂

X_{NaCl}	M	C	I	Λ
	molar			$\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$
0,75	0,5002	0,7500	0,7500	85,69
	1,0000	1,0000	1,5000	76,26
	2,0000	2,5000	3,0000	62,72
	2,9996	3,7405	4,5000	51,63
	3,7942	4,7428	5,6913	43,785
0,50	0,5000	0,7500	1,0000	79,79
	1,0000	1,5000	2,0000	69,00
	2,0003	3,0005	4,0006	53,45
	3,0006	4,5009	6,0012	40,990
	3,7198	5,5797	7,4396	33,300
0,25	0,5000	0,8750	1,2500	75,07
	1,0001	1,7502	2,5003	63,07
	2,0005	3,5009	5,0013	45,85
	3,0000	5,2500	7,5000	32,550
	3,6000	6,3000	9,0000	25,890

reglas de mezclas donde se combinan las distintas escalas de composición (p) junto con una escala de concentración (t) para la cual se define:

$$\Delta\Lambda = \Lambda(p, t) - [p \Lambda(1, t) + (1 - p) \Lambda(0, t)] \quad (5.2)$$

donde: p puede ser X_{NaCl} , f_{NaCl} , Y_{NaCl} , etc: y para t : M , C , I , etc.

La regla de mezcla que dé los valores de conductividad de exceso, $\Delta\Lambda$, más pequeños será la combinación adecuada para reducir los valores de conductividad de las mezclas.

Dos de las reglas propuestas cumplieron con este requisito para este sistema: $p : Y_{\text{NaCl}}$ y $t : I$ y, por otro lado empleando $p : f_{\text{NaCl}}$ y $t : C$. La segunda de estas opciones surge naturalmente de los estudios teóricos realizados para soluciones diluidas mediante ecuaciones de conductividad. La otra fue propuesta por Friedman [84] como una generalización de los tratamientos de propiedades termodinámicas a

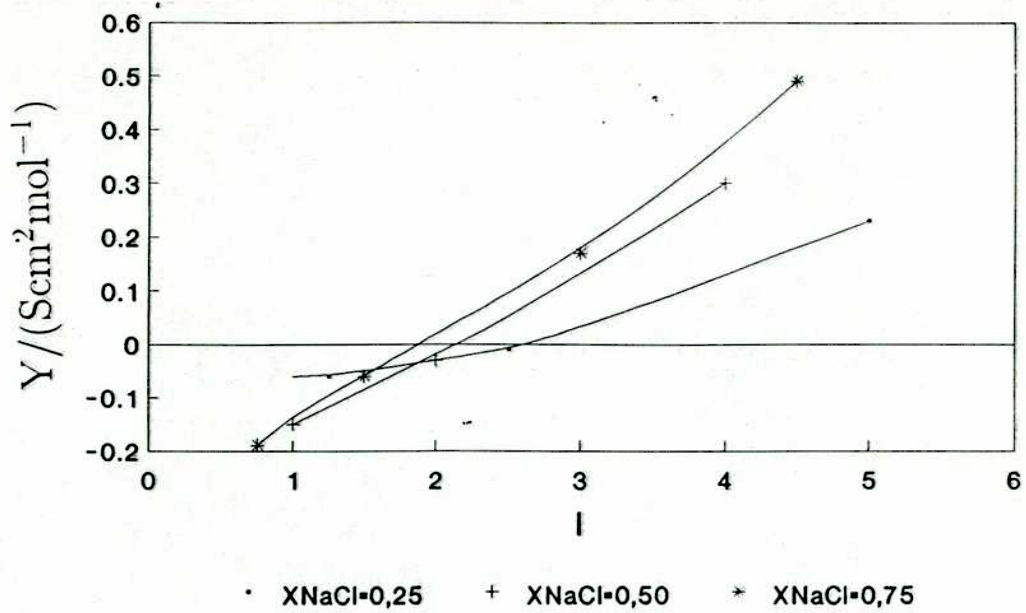


Figura 5.5: Valores exceso de conductividad para las mezclas empleando $p : f_{\text{NaCl}}$ y $t : I$

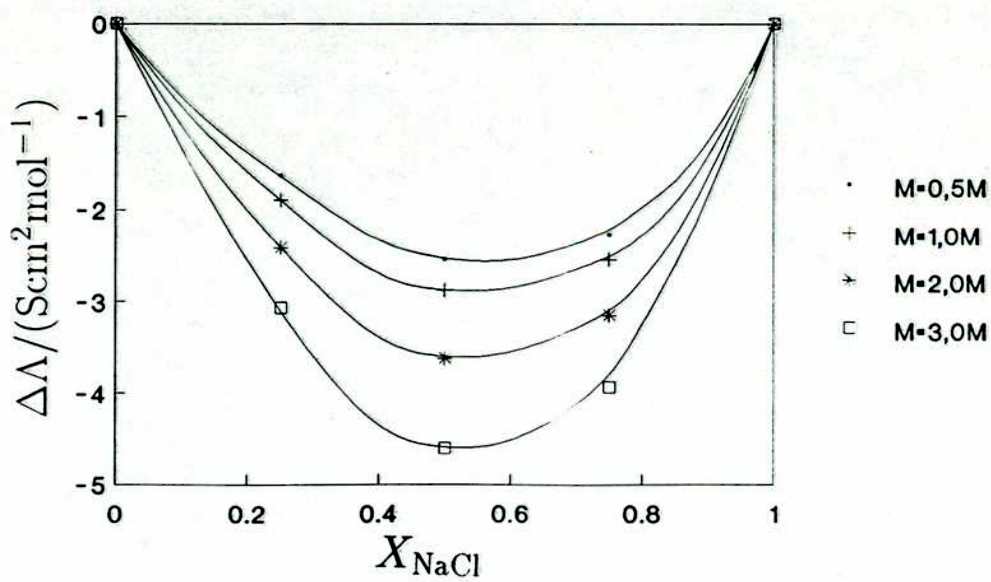


Figura 5.6: Valores conductividad de exceso para el caso de $p : X_{\text{NaCl}}$ y $t : M$

propiedades de transporte.

Ambas definiciones de conductividad de exceso presentaron valores similares para las mezclas. La definición de Friedman dio valores de $\Delta\Lambda$ ligeramente inferiores.

Tabla 5.7: Datos de interpolación de conductividad de mezclas concentradas de NaCl y $MgCl_2$

I	X_{NaCl}	$\Lambda(NaCl)$	$\Lambda(1/2MgCl_2)$	Y	Λ_{Mezcla}
		Scm^2mol^{-1}	Scm^2mol^{-1}	Scm^2mol^{-1}	Scm^2mol^{-1}
1,0	0,25	85,71	77,06	-0,06	78,24
	0,50			-0,15	79,79
	0,75			-0,13	82,12
2,0	0,25	74,68	66,20	-0,03	67,38
	0,50			-0,03	69,00
	0,75			0,05	71,34
3,0	0,25	65,55	58,05	0,03	59,15
	0,50			0,13	60,68
	0,75			0,17	62,72
4,0	0,25	57,21	51,12	0,13	52,12
	0,50			0,30	53,45
	0,75			0,37	55,14

Empleando otras definiciones de conductividad de exceso, los valores hallados fueron mucho mayores como en el caso de $p : X_{NaCl}$ y $t : M$ informado en el gráfico de la figura 5.6, donde los valores de $\Delta\Lambda$ son un orden de magnitud mayores.

Para la intrepolación de las mezclas se empleó la definición de conductividad de exceso dada por:

$$Y = \Lambda(f_{NaCl}, I) - [f_{NaCl} \Lambda(1, I) + (1 - f_{NaCl}) \Lambda(0, I)] \quad (5.3)$$

Esta de finición fue empleada en la tabla 5.7 y los valores calculados a valores constantes de fuerza iónica se muestran en la figura 5.7.

Los valores de conductividad de exceso Y calculados son menores que $0,4 Scm^2mol^{-1}$ entre dilución infinita hasta 4 M en fuerza iónica. Se observa un cambio de signo en

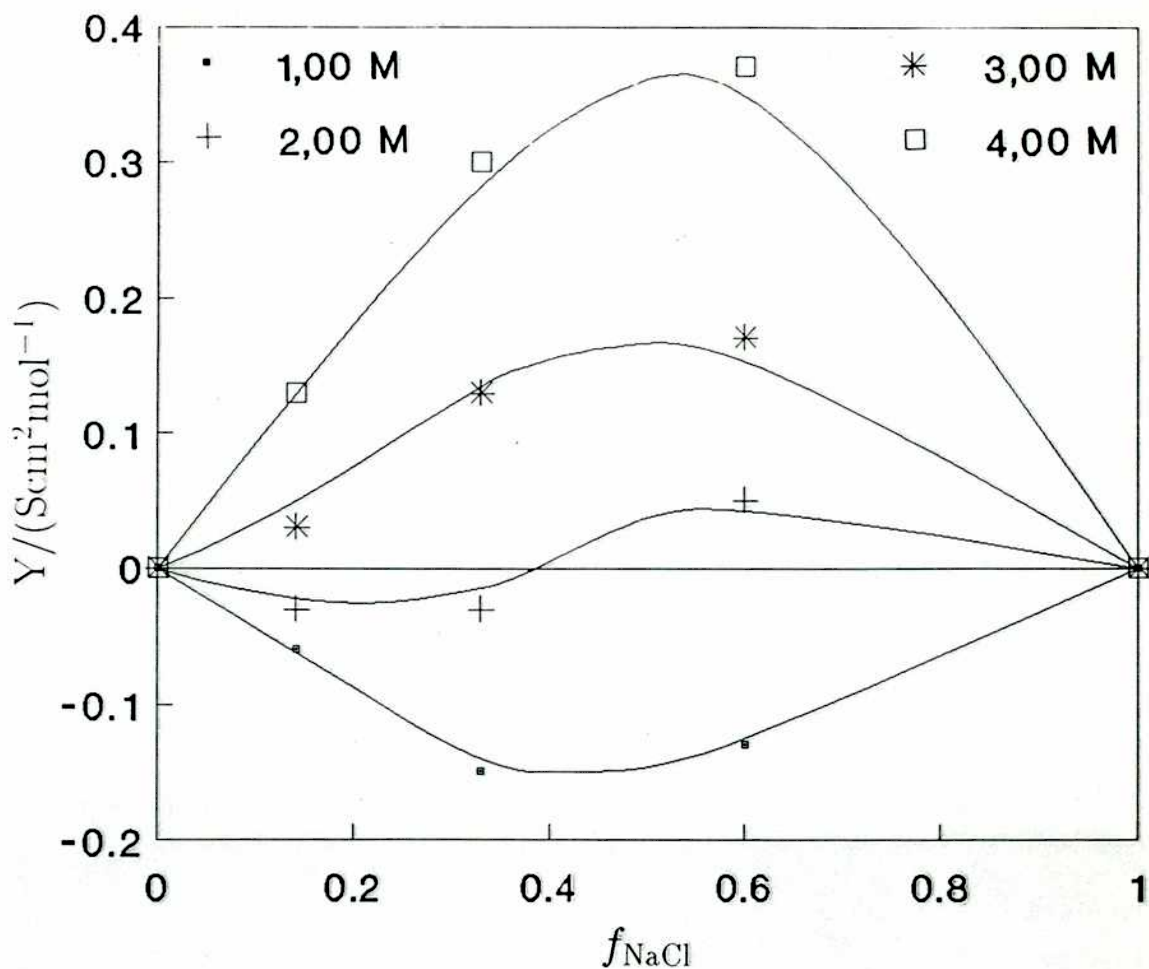


Figura 5.7: Valores exceso calculados para las mezclas medidas donde $p: f_{\text{NaCl}}$ y $t: I$ los valores experimentales en las proximidades de 2 M en fuerza iónica donde los valores exceso son muy pequeños.

La interpretación de este fenómeno no es trivial y sólo se puede indicar que la tendencia observada en las soluciones diluidas correlaciona perfectamente con las mezclas de fuerza iónica 1 M y 2 M y la tendencia, respecto al signo de los valores de conductividad de exceso Y , cambia a valores de fuerza iónica mayor.

Capítulo 6

Sistema de Medición de Conductividad a Alta Temperatura

1 Introducción

Las medidas de conductividad eléctrica a alta temperatura y presión se ven limitadas en su precisión debido a varios factores: presencia de contaminantes en el equipo de medida debido a la corrosión y a la limpieza de los equipos de bombeo; estabilidad del control de temperatura pues las medidas de conductividad eléctrica presentan una dependencia con la temperatura muy fuerte ($1\%/^{\circ}\text{C}$); estabilidad de la constante geométrica de las celdas empleadas y dependencia en frecuencia muy fuerte de los valores de resistencia medidos debido al empleo de corriente alterna en celdas metálicas.

Los esfuerzos experimentales más clásicos se realizaron en base a diseños coaxiales de celdas, como el debido a Franck [85]. Esta celda consistía en un electrodo tubular de platino iridio soportado por un cuerpo externo de una aleación de níquel (Udimet 700), que garantizaba que se conserve su geometría frente a cambios grandes de presión. El otro electrodo estaba ubicado en el centro de este tubo soportado por un aislador de alúmina. Un equipo de este tipo se empleó para realizar medidas del sistema K_2SO_4 en H_2O hasta 4000 bar y 800°C [86] con una precisión del 2%.

Trabajos posteriores de Marshall y colaboradores utilizando una celda de características similares, permitieron conocer el comportamiento general de varios electro-

litos en un amplio ámbito de temperatura y presión. La celda tubular estaba colocada en un horno y sus extremos se encontraban conectados a un refrigerante que protegía las uniones de alta presión construidas de tellón y neoprene. La principal limitación de estas medidas se debió al control de temperatura donde los autores consideran una incerteza cercana a 1°C en la lectura de temperatura, realizada con termocuplas de platino rodio. Los sistemas que fueron estudiados son soluciones acuosas de NaCl [39], NaBr [87], HBr [88], NH₄OH y NaOH [89].

Diseños más antiguos confinaban una celda dentro de un autoclave que permitía controlar la presión [90,91]. La celda se diseñaba de modo de no ser afectada por el nivel de líquido existente en el recipiente de presión empleando guardas para confinar las líneas de campo eléctrico dentro de la celda.

Estos equipos estaban contruidos íntegramente en acero inoxidable y aleaciones metálicas especiales. Estos materiales son adecuados para el manejo de las grandes presiones necesarias para fijar la densidad de soluciones acuosas a alta temperatura. También pueden emplearse otros materiales como zafiro sintético, cuarzo u otros materiales inertes que presentan grandes ventajas respecto a su resistencia química pero resultan difíciles de mecanizar y costosos.

El recipiente de presión no tiene que ser forzosamente metálico, pero al intentar trabajar a alta temperatura es preferible evitar el vidrio sobre todo frente a la presencia de hidróxidos alcalinos donde a temperatura mayores que ambiente el ataque químico es muy fuerte [52].

Como ejemplo de las posibilidades que brinda el vidrio a alta presión puede nombrarse el diseño de Speedy realizado sobre vidrio Pyrex, que le permitió realizar medidas de conductividad eléctrica de soluciones acuosas de KCl entre -27°C y 20°C hasta presiones de 50 MPa [92]. Esta celda estaba contruida sobre la base de un capilar de vidrio soldado a tubos de acero inoxidable que hacían las veces de electrodos durante la medida.

Una solución sencilla a problemas de contaminación química y a la presencia

de gradientes [49] es el empleo de un sistema con circulación a alta presión. Esta metodología permite además cambiar rápidamente el electrolito en estudio.

Se describe un novedoso sistema experimental para realizar mediciones de conductividad a alta temperatura. Las limitaciones del sistema descrito se deben al empleo de acero inoxidable, que imposibilita trabajar con soluciones químicamente agresivas, y de Teflón que limita la temperatura máxima de trabajo.

La presencia de partes metálicas en la celda, separadores y tubería de circulación no permiten trabajar con corriente alterna para efectuar la medida eléctrica. Se emplea entonces una celda del tipo de cuatro electrodos para trabajar con corriente continua [93]. Los antecedentes de empleo de corriente continua para realizar medidas de conductividad de alta precisión se remontan a los trabajos de Gunning y Gordon [62] que realizaron medidas de alta precisión sobre electrolitos alcalinos y mezclas [94].

Finalmente se describe el control de temperatura empleado para lograr termostatar la celda de medida a las críticas condiciones necesarias para medir conductividad eléctrica de electrolitos.

2 Descripción del Equipo

2.1 Descripción de la Celda de Conductividad

La celda empleada fue construida sobre un cuerpo de acero inoxidable 316 dividido en dos secciones aisladas eléctricamente entre sí y que hacía las veces de soporte de los electrodos de platino y los separadores de zircalloy anodizado.

El zircalloy es una aleación ampliamente empleada como vaina contenedora del combustible en centrales nucleares y se caracteriza por su resistencia química en medio hidrotérmico debida a la formación de un óxido resistente y aislante. La elección de este material como separador de los electrodos obedece a que es fácilmente maquinable y a que una vez anodizado, la película de óxido formada es suficientemente aislante para nuestros propósitos. Se suma a esto que la característica metálica de material

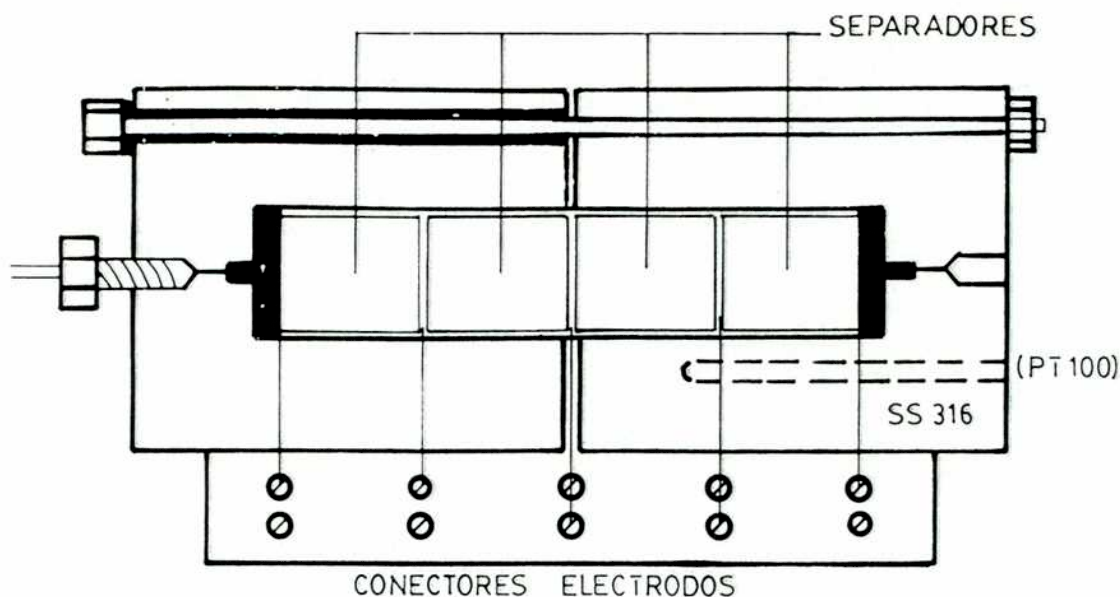


Figura 6.1: El esquema muestra un corte longitudinal de la celda de conductividad de alta temperatura donde se puede observar la distribución espacial de los elementos que la componen.

permite la construcción de separadores resistentes y poco frágiles.

El separador se realizó mediante mecanizado, pulido mecánico, pulido electroquímico en butilcelosolve y finalmente anodizado en una solución formada por 50% etanol, 30% agua, 12% ácido láctico (85%), 6% glicerina, 2% ácido fosfórico (85%) y 16 g/L de ácido cítrico. El anodizado se realizó a 30 V. La preparación de los separadores se completó mediante oxidado en aire a 300°C.

Las precauciones a tomar para evitar deteriorarlos se resumen a evitar rayar la superficie y en no aplicar tensiones de polarización muy altas al operar la celda de conductividad.

La figura 6.1 muestra la disposición de los separadores de zircalloy y de los electrodos en el cuerpo de la celda de acero inoxidable. Se observa la ubicación del sensor de temperatura.

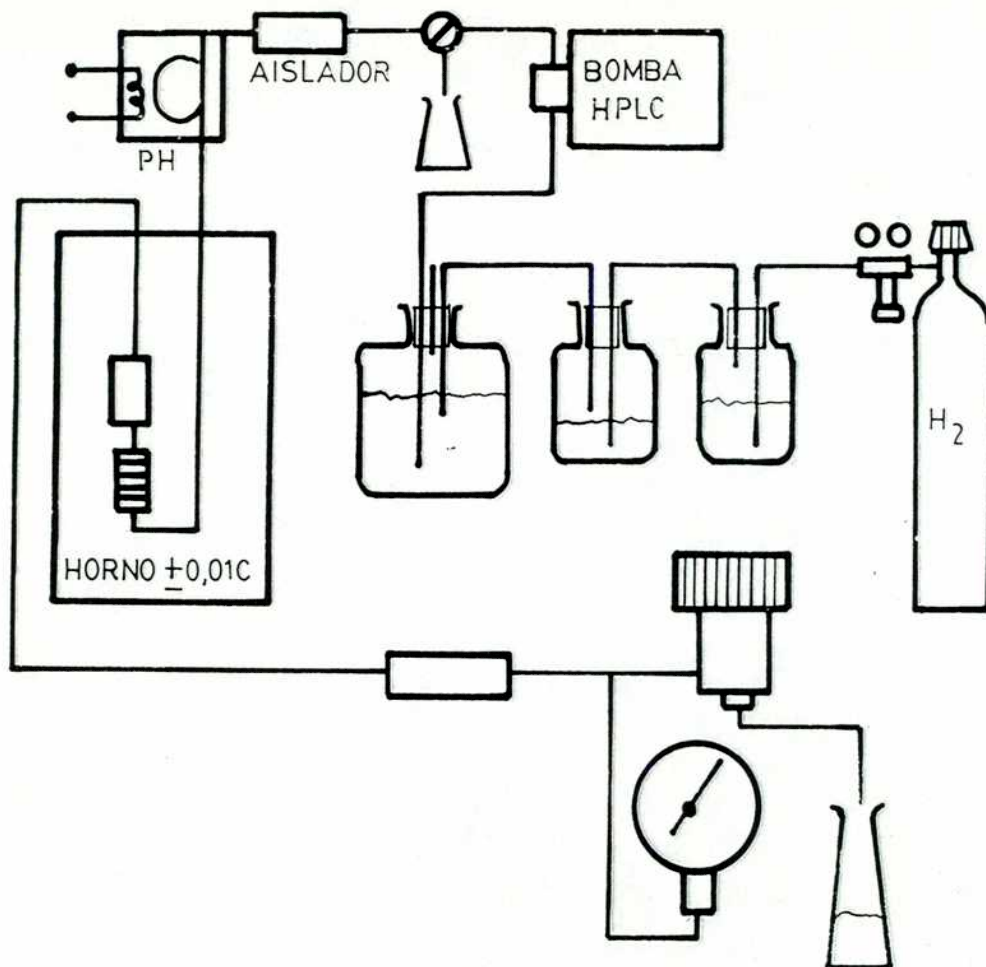


Figura 6.2: Diagrama mostrando el sistema completo de inyección de la solución y control de presión.

La solución se inyectó en la celda mediante tubería de acero inoxidable de 1/16" y 0,5 mm de diámetro interno (tubería estándar de cromatografía líquida de alta presión HPLC) empleando una bomba de HPLC con pistón y válvulas de zafiro, la presión se fijó mediante un backpressure según procedimientos usuales de esta técnica. La figura 6.2 muestra el sistema completo de inyección de la solución con el hidrogenado del electrolito, precalentado y control de presión a la salida.

El presente equipo es el resultado de varios años de trabajo y de numerosos ensayos realizados por varios investigadores. La experiencia aportada por ellos permitió ir mejorando las condiciones experimentales hasta llegar a este diseño.

2.2 Descripción del Horno Termostático

La necesidad de termostatar en forma muy eficiente la celda de medida (mejor que 0,01 K) demandó un gran esfuerzo para llegar a un diseño de un sistema adecuado de termostatación.

Se optó por trabajar con un horno de aire debido a que este fluido permite trabajar a alta temperatura en forma limpia y sobre todo no es conductor de la electricidad, pues pequeñas fugas de corriente a través del fluido termostático se traducen luego en errores en la medición.

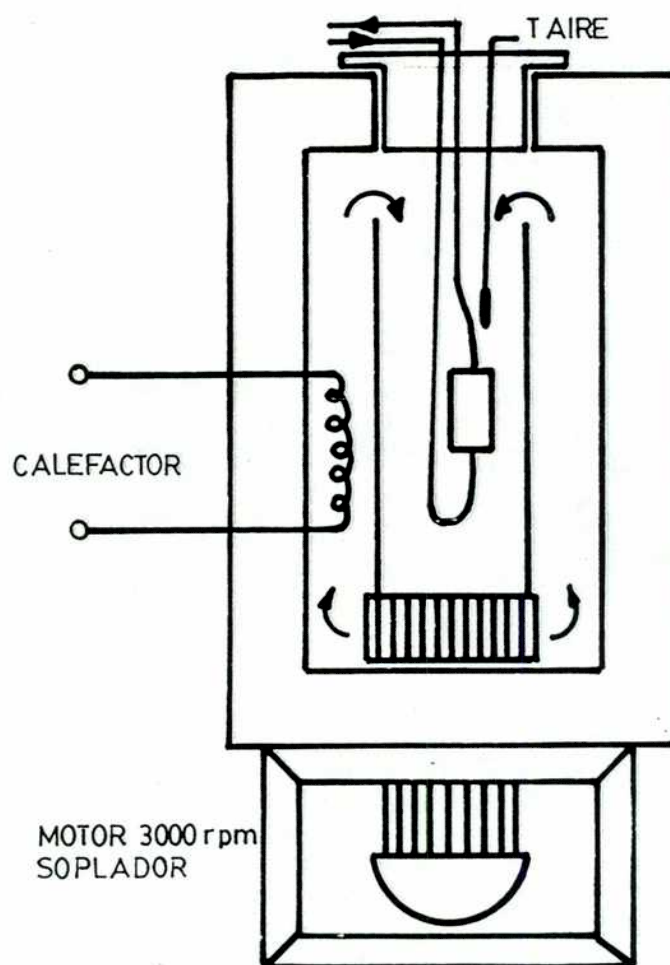


Figura 6.3: Disposición del agitador, aislación del horno y celda de medida

La figura 6.3 describe el equipo construido. La potencia total capaz de manejar el

equipo eléctrico de calefacción fue 1500 W. La velocidad de circulación del aire dentro del horno fue de 6 m³/minuto. El calefaccionado se realizó sobre la camisa interior del horno, construida de chapa de aluminio de 3 mm de espesor, mediante 10 m de alambre de calefacción Aluchrom de 0,50 mm de diámetro, aislado de las partes metálicas mediante perlititas de cerámica. La aislación exterior se realizó mediante 20 cm de lana de roca, material similar a la fibra de vidrio pero que admite una temperatura de trabajo de hasta 1200°C y posee una mejor capacidad aisladora.

El horno presentaba un deflector interno para garantizar un buen mezclado vertical del fluido. El volumen total de aire caliente en circulación en el horno fue 40 litros; con lo que el tiempo de ciclado del fluido fue menor que un segundo. El agitado del aire interior se realizó mediante un motor trifásico de 3000 rpm y 1/3 Hp. Este motor estaba fuera del horno y aislado de éste mediante 10 cm de lana de roca. Para evitar un calentamiento del motor, éste se montó sobre una planchuela de hierro de 12 mm de espesor que hacía las veces de dissipador y soporte del motor y del horno. El agitador empleado era una paleta centrífuga comercial de hierro niquelado, de 8 cm de alto y 13 cm de diámetro.

El control de la calefacción se realizó mediante un triac (TIC226) manejado por un optoacoplador de bajo costo (MOC3040). El optoacoplador era del tipo "cruce por cero", y realizaba la conmutación la calefacción en los instantes que la tensión de línea era nula. Esto permite reducir el ruido eléctrico que genera en la línea de alimentación el continuo prendido y apagado de la calefacción del horno.

El horno contaba con un espacio útil cilíndrico de 12 cm de diámetro y 40 cm de alto. La celda empleada tenía 5 cm de diámetro y presentaba separadores para que permanezca quieta en el centro de la cavidad termostática del horno.

2.3 Descripción del Control de Temperatura

Introducción

El control de temperatura se realizó empleando un computadora Fluke 1720A Controller Instrument. Este equipo posee la capacidad de realizar medidas eléctricas a través de periféricos, procesarlas y ejecutar decisiones a través de otros periféricos capacitados para ello.

De este modo se puede programar a esta computadora para que realice medidas de temperatura, calcule la tendencia de la temperatura del horno y tome la decisión de activar o desactivar la calefacción. De esta manera se puede controlar en forma muy flexible la temperatura del sistema y mediante un programa eficiente se puede regular la temperatura del aire dentro del horno con oscilaciones menores que dos centésimas de grado.

El diagrama de la figura 6.4 muestra la arquitectura del sistema montado. El programa de medida y control reside en una computadora que actúa sobre los periféricos a través de una de sus interfaces I-EEE 488. Los periféricos empleados son una impresora (PR), dos multímetros digitales de cinco dígitos y medio (DM), un sistema de contactores que maneja los canales de medida (SC) y un sistema de contactores empleados para las ordenes de salida (SW).

La temperatura se midió empleando resistores de platino comerciales (Celsius Pt 100) conectados en serie con una fuente de corriente de alta estabilidad ajustada a 1.00000 mA con un error máximo de 20 μ A. Las medidas de resistencia se realizan como tensión en los multímetros digitales (DM). La estabilidad de la temperatura del sistema a largo plazo fue garantizada por la fuente de corriente descrita en la figura 6.5. El ajuste del offset del operacional mediante un potenciómetro de cermet de 10 vueltas permite variar con precisión la corriente de la fuente. Durante las tres primeras horas la fuente sufría una lenta estabilización que la llevaba al valor deseado de corriente.

El valor preciso de la corriente se fijó sobre uno de los multímetros digitales em-

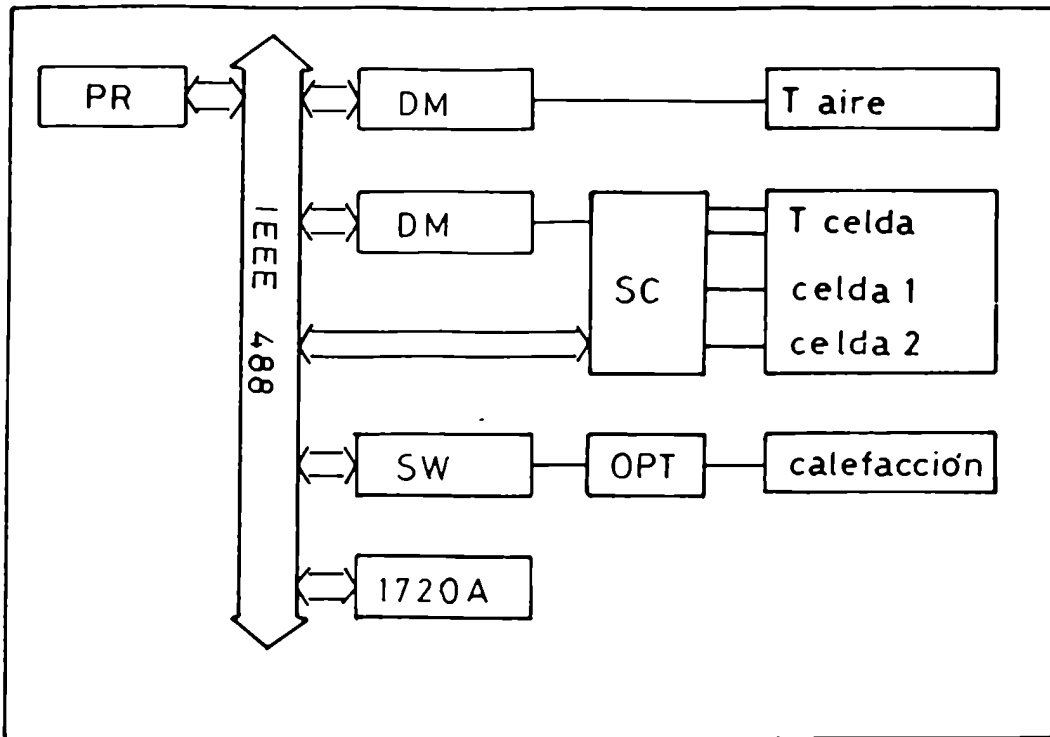


Figura 6.4: Arquitectura del sistema montado. La computadora (1720A) y su interfaz I-EEE 488, los periféricos empleados son una impresora (PR), dos multímetros digitales (DM), un barreador (SC) y una red de interruptores (SW)

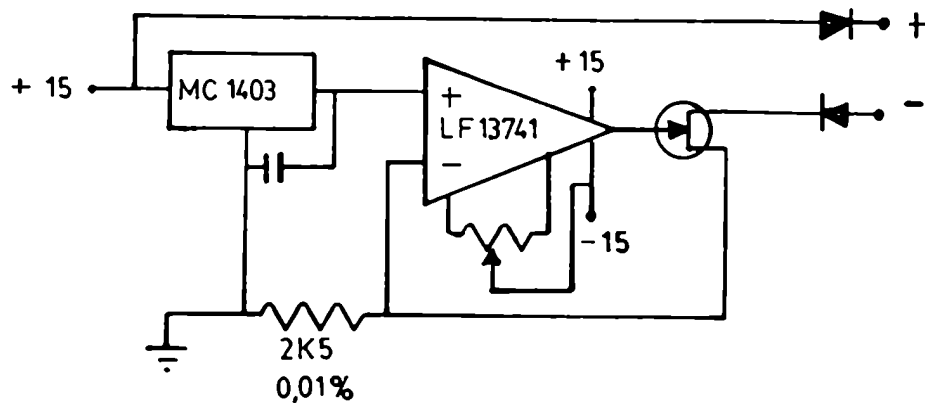


Figura 6.5: Diagrama de la fuente de corriente empleada en el control de temperatura. Los integrados empleados responden a la estabilidad necesaria (corrimiento <math>< 10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}</math>) al igual que el resistor de precisión

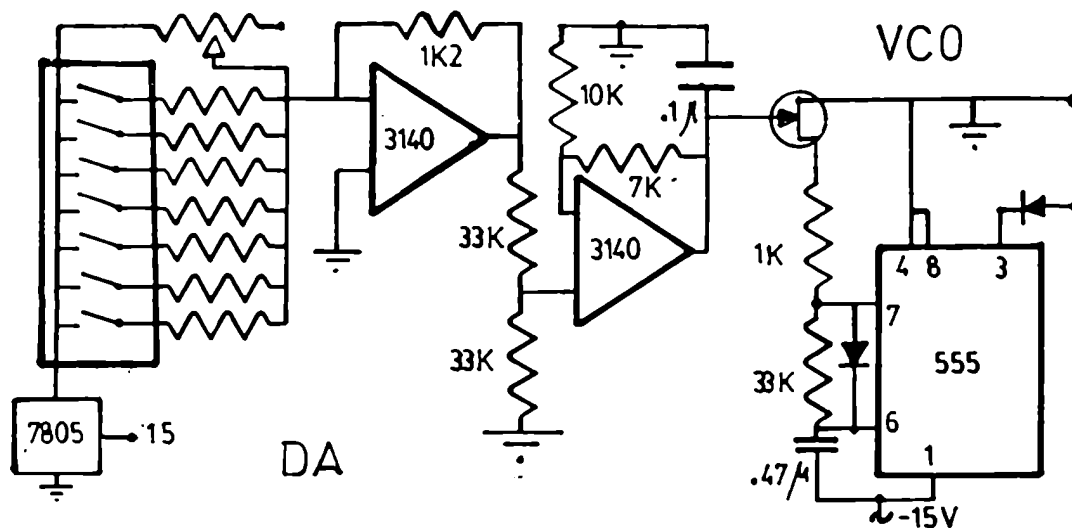


Figura 6.6: Diagrama mostrando el conversor digital-analógico y el oscilador controlado por tensión que manejan el control de potencia optoacoplado.

pleando un resistor patrón de 100Ω (0.001%). La tensión en este resistor se verificaba antes de cada medida de conductividad de modo de conocer con toda precisión la temperatura.

El horno contaba con un sensor de temperatura del aire interno (T_{aire}) que participaba en la regulación de temperatura a corto plazo informando a la computadora la tendencia de la temperatura del fluido termostático. Otros sensores, colocados en la celda de medida, controlaban a largo plazo el lazo del control de temperatura de modo de reproducir el valor deseado de temperatura en la celda en forma precisa y estable.

Esta jerarquía de los termómetros de platino se debió a la gran diferencia de comportamiento temporal entre la temperatura del aire del horno y la temperatura de la celda de conductividad que se debe a la baja densidad del fluido empleado para termostatar la celda. Es decir que la celda de conductividad no sigue en forma eficiente la temperatura del aire interno del horno. Esto es una ventaja frente a la estabilidad térmica del sistema, pero de no trabajar de este modo sería muy difícil reproducir una temperatura dada en la celda o garantizar el equilibrio térmico de ella. De este modo se reproduce una temperatura prefijada en menos de tres horas.

La calefacción del horno se realizó empleando el sistema de contactores (SW) que trabajaba empleando 7 relays para manejar a un conversor digital-analógico encargado de controlar un oscilador controlado por tensión (VCO). El oscilador controlado por la computadora a través del conversor digital-analógico manejaba la calefacción mediante de un optoacoplador con detector de cruce por cero. El VCO mantenía encendida la calefacción por el lapso de 12 ms, el tiempo entre las ordenes de encender la calefacción oscilaba entre 4 ms y varias decenas de segundos según el valor calculado por la computadora. Las órdenes de encender la calefacción con un tiempo de espera menor que 4 ms eran ignoradas por el cruce por cero del optoacoplador, estableciendo la calefacción en potencia máxima. Ordenes de encendido separadas más de 10 s equivalían a una potencia de calefacción despreciable y a efectos prácticos era como si la calefacción estuviera apagada. Este arreglo experimental permitió controlar en forma continua la potencia de calefacción según el valor digital asignado al SW entre 128 valores distintos.

En principio el control se podría haber realizado simplemente mediante una adecuada elección del tiempo de calefacción y ejecutarla como encendida o apagada. Si se elige un tiempo de ciclo de control suficientemente corto, esta opción es muy eficiente pero requiere que el sistema de control este comprometido exclusivamente a controlar la temperatura. El arreglo descrito antes permitió despreocuparse de actualizar el estado de la calefacción durante varios ciclos de control sin provocar en el horno un alteración significativa y de este modo emplear la computadora y los periféricos para la medida de conductividad el la celda.

Control PID

Para lograr que un sistema dado se encuentre en un régimen termostático la potencia que este disipa hacia un medio externo de temperatura $T_{externa}$, debe ser exactamente igual a la potencia eléctrica empleada en la calefacción. Es decir:

$$W_{disipada} = W_{electrica} = V^2 F_c / R_c \quad (6.1)$$

donde:

- V : Tensión de calefacción
- R_c : Resistencia ohmica del calefactor
- F_c : Fracción de tiempo en que opera la calefacción a la tensión V

En primera aproximación la potencia disipada es proporcional a la diferencia de temperatura entre exterior e interior, entonces:

$$W_{disipada} = \Theta(T_{interna} - T_{externa}) = V^2 F_c / R_c \quad (6.2)$$

donde Θ resistencia térmica del sistema.

Es decir que variaciones de $T_{externa}$ o de V perturban el sistema resultando en un cambio del valor de $T_{interna}$.

Para que ésto no ocurra, se debe elegir un valor adecuado de F_c y cambiarlo si cambian las condiciones del sistema.

La elección más sencilla para F_c es asignarle un valor nulo si $T_{interna} > T_{deseada}$ y uno si $T_{interna} < T_{deseada}$. Este control es llamado ON-OFF y requiere evaluar la función $\Delta = T_{deseada} - T_{interna}$ con gran precisión. Para algunos sistemas donde la potencia de calefacción no es muy elevada, pero que poseen una adecuada homogeneidad, el control ON-Off puede ser una alternativa muy eficiente. Sin embargo, se observa que bajo este régimen de control el sistema está siempre en un estado dinámico moviéndose en una banda de error relacionada con la precisión con que se mide la temperatura.

Una solución más eficiente es definir a F_c como proporcional a la diferencia de temperatura Δ según:

$$F_c = K_{prop}(T_{deseada} - T_{interna}) \quad (6.3)$$

Esta elección permite llevar al sistema a un estado estacionario donde en todo instante tenemos:

$$W_{disipada} = V^2 F_c / R_c \quad (6.4)$$

obteniendo una regulación más precisa de temperatura. El problema es que para llegar al estado estacionario nuestro sistema nunca alcanza la $T_{deseada}$. Este régimen de control coloca al sistema en un valor de temperatura muy próximo al valor deseado pero Δ debe ser distinto de cero para que $W_{electrica}$ no sea nulo.

De este modo un cambio en $T_{externa}$ o V mueve la temperatura del sistema en una banda de error alterando el valor de $T_{interna}$. Este fenómeno no ocurre con el régimen de control ON-OFF donde el valor de equilibrio no es afectado por la condición externa.

Una solución más adecuada consiste en definir:

$$F_c = K_{integral} \int_0^t (T_{deseada} - T_{interna}) dt \quad (6.5)$$

Este régimen de control, llamado integral, nos da el valor de F_c indicado para el estado estacionario. Este valor es dinámico y cambia al cambiar la condición de contorno del sistema con el tiempo (t).

El método empleado para el control de temperatura del sistema es PID y consiste en calcular F_c como contribuciones integrales, proporcionales y derivativas según:

$$F_c = K_{integral} \int_0^t \Delta dt + K_{proporcional} \Delta + K_{derivativa} (T_{interna}(t_1) - T_{interna}(t_2)) \quad (6.6)$$

Este control resume las ventajas de los métodos indicados y se agrega la contribución derivativa que favorece la convergencia al valor deseado de temperatura evitando oscilaciones indeseadas en el valor de $T_{interna}$. En el equilibrio térmico la contribución integral domina el control y las otras contribuciones son nulas. Las contribuciones proporcionales y derivativas de F_c intervienen en restablecer el equilibrio frente a perturbaciones externas bruscas y durante la búsqueda del valor correcto de F_c en el encendido.

Este control es fácilmente implementable en una computadora como la descrita. La computadora realiza la secuencia de control descrita en la figura 6.7 sobre el sensor de aire, actualizando el valor de control en los contactores de salida cada diez segundos.

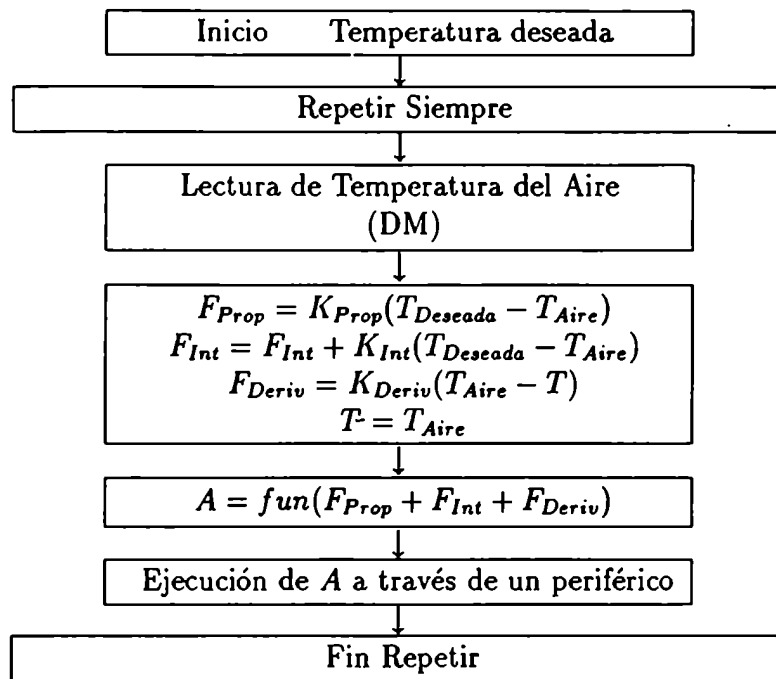


Figura 6.7: Diagrama mostrando la secuencia lógica del programa de control PID.

Una vez cada 10 segundos se mide la temperatura de la celda y esta maneja la temperatura deseada para el aire a través de un ciclo similar al empleado, de constante de tiempo mucho mayor debido a la inercia térmica de la celda. La variación de la temperatura deseada para el aire debe ser más lenta que el tiempo necesario para equilibrar el aire a una nueva temperatura.

Al ensayar el sistema se presentó el problema de una marcada alinealidad entre el valor digital y la potencia de calefacción aplicada. Este problema dificultaba el control de temperatura al no corresponderse la potencia de calentamiento calculada por la computadora y la potencia eléctrica aplicada al sistema. El bloque de cálculo A del diagrama 6.7 se encargó de corregir la alinealidad observada en el oscilador controlado por tensión.

Esta alinealidad se determinó mediante un frecuencímetro digital midiendo la frecuencia de la tensión de calefacción para varios valores de orden digital. El sistema

de calefacción trabaja mediante una onda cuadrada que modula la frecuencia de línea de 50 Hz, de este modo la calefacción trabaja a una frecuencia media f . Es fácil demostrar que $F_c = f/50 \text{ Hz}$, siendo f la frecuencia media medida con el frecuencímetro sobre la calefacción y F_c fracción de potencia máxima aplicada definida antes. El resultado de este estudio fue una marcada curvatura en la curva potencia vs orden digital. Estos datos se mostraron como lineales en un gráfico de potencia vs (orden digital)^{1/2}; y se eligió una corrección del tipo cuadrática que resultó adecuada.

La eficiencia del control depende fuertemente de los parámetros elegidos para el PID. En nuestro caso se determinaron por prueba y error, eligiendo los valores de tensión más adecuados para cada temperatura de modo que el factor F_c sea próximo a 0,5.

Estudiando nuevamente el balance de energía del horno observamos que:

$$W = \Theta(T_{\text{interna}} - T_{\text{externa}}) = V^2/R_c(K_{\text{proporcional}}\Delta + \dots) \quad (6.7)$$

Si llamamos a V^2/R_c , potencia máxima del sistema tenemos en el equilibrio térmico del horno:

$$\frac{\Theta}{W_{\text{máxima}}}(T_{\text{interna}} - T_{\text{externa}}) = (K_{\text{proporcional}}\Delta + \dots) \quad (6.8)$$

Si aceptamos que Θ , T_{externa} y T_{deseada} no son función de T_{interna} y despreciando las contribuciones integrales y derivativas; se concluye que:

$$K_{\text{proporcional}} = \frac{\Theta}{W_{\text{máxima}}} \quad (6.9)$$

Un planteo similar puede realizarse para el valor de constante derivativa. Esto significa que los parámetros de sintonía del PID serán función de la tensión de línea elegida para el control de temperatura.

A medida que aumenta la temperatura necesitamos un aumento de la potencia de calefacción, como el valor de resistencia térmica del horno es constante se necesita una apreciable mejora en la precisión del valor de potencia aplicado para evitar fluctuaciones de temperatura. El sistema del control de potencia de calefacción descrito esta

Tabla 6.1: *Valores de tensión de línea adecuados para cada temperatura y valores de calibración del termorresistor empleado para la medida de temperatura.*

Temperatura	50	75	100	150	200
Tensión	25	95	110	150	180
Valor de R del PT100	119,048	129,084	138,597	157,442	176,003

limitado en precisión a un error mayor del uno por ciento debido a que trabaja con múltiplos de pulsos de línea de 50 HZ. Debido a esto, a temperaturas altas el tiempo de actualización del estado de calefacción se redujo a una vez cada cinco segundos. De este modo, se evitó de trabajar con un calefactor auxiliar de potencia fija y de todas las complicaciones que implica hallar los valores adecuados de potencia en cada calefactor para un adecuado control de temperatura.

2.4 Lectura de Temperatura

La lectura de temperatura se realizó mediante termorresistencias de platino calibradas en el rango de 50°C a 200°C. Los termorresistores empleados fueron del tipo Pt100 de la firma Celsius, envainados en acero inoxidable y con cables aislados mediante Teflón.

El termorresistor se calibró empleando otro termorresistor de platino calibrado como referencia. Este termoresistor de referencia, modelo PW-EY100 estaba envainado en cuarzo y provisto de una calibración del fabricante (Heraeus, Alemania) en el ámbito de 0°C a 500°C mejor que 0,1°C.

Cuando fue posible se recurrió a termómetros Beckman calibrados, con los cuales se controlaron los valores de temperatura leídos, no observándose diferencias significativas entre ambas lecturas.

La calibración se realizó en un baño de agua para 50°C y 75°C empleando un cabezal termostático Techne. La calibración a 100°C se realizó en un baño de aceite de silicona.

A temperaturas mayores se recurrió a un baño de sal fundida que permite trabajar en un ámbito de 120°C hasta 500°C. Este baño contaba con un agitador energético y la temperatura se controlaba mediante un controlador proporcional de termorresistencia de platino.

Este baño de alta temperatura contenía unos diez litros de una mezcla eutéctica de LiNO_3 , KNO_3 y NaNO_3 , fluido de muy buena conductividad térmica.

Para llevar a cabo cada paso de la calibración, se ajustaba la temperatura en las proximidades de la temperatura deseada. En estas condiciones se realizaban unas diez medidas de temperatura en un ámbito de dos grados centígrados de modo de poder interpolar el valor de resistencia que corresponde a una temperatura fija. La correlación hallada por cuadrados mínimos de los valores de temperatura medidos fue de unas pocas milésimas de grado y estimamos el error cometido en la lectura de temperatura como menor que 0,01°C.

Lamentablemente no se dispuso de un standard de temperatura más preciso en este ámbito de temperaturas. Se estima que el error máximo en el valor absoluto de temperatura leída es cercano a 0,05°C y no afecta el estudio realizado.

Capítulo 7

Datos de Conductividad en Solución Acuosa a Alta Temperatura y 1,6 MPa

1 Introducción

A temperaturas mayores que 75°C la información disponible en la bibliografía sobre propiedades de transporte de electrolitos se vuelve incompleta y de baja precisión. Esto se debe a las complicaciones experimentales que presenta la técnica de conductividad eléctrica a alta temperatura y presión.

Desde principios de siglo se vienen realizando estudios de conductividad eléctrica de electrolitos en solución acuosa en un amplio intervalo de temperatura y presión con la idea de dilucidar el comportamiento de las propiedades de transporte en estos sistemas. Estos estudios presentan una precisión que varía entre el 2% y el 5% no permitiendo un análisis detallado.

Las soluciones acuosas de NaOH a alta temperatura y presión presentan un interés particular debido a la importancia tecnológica que presentan las soluciones de hidróxidos alcalinos en sus aplicaciones en ciclos de generación de energía eléctrica.

A principios de siglo, Noyes (1907) [95.96] realiza estudios de conductividad eléctrica de soluciones diluidas de NaOH, estudiando también NaCl, HCl, KCl, AgNO₃ y H₃PO₄ entre 18 y 300°C.

Marshall y colaboradores [89] realizan medidas para una única concentración de

este electrolito, en un amplio ámbito de temperaturas y densidades, con el objeto de estimar los valores de conductividad a dilución infinita en condiciones extremas.

Por otra parte, a temperaturas moderadas la información disponible para soluciones acuosas de NaOH es mucho más completa. Marsh y Stokes [52] informan medidas precisas de conductividad eléctrica de soluciones diluidas de NaOH hasta 75°C. Estos datos se emplean en la calibración de la celda de conductividad de alta temperatura empleada en este trabajo [97].

El equipo descrito en el capítulo anterior presenta varias ventajas frente a los empleados por otros autores. La precisión en el control de temperatura, la ausencia de efectos de frecuencia que perturben los valores de resistencia medidos y el hecho de trabajar con niveles bajos de impurezas, le confieren a los resultados presentados una alta precisión.

El electrolito asimétrico elegido para preparar las mezclas a estudiar fue el hidróxido de bario debido a la pureza que presenta esta droga comercialmente y a la facilidad de preparar soluciones libres de carbonato que presenta este soluto.

2 Descripción Experimental

Las medidas de conductividad eléctrica son muy sensibles a la presencia de contaminantes, por esta razón debieron extremarse las precauciones para evitar la contaminación de las soluciones a medir; en el caso de NaOH el problema es mayor pues no existen reactivos comerciales de la pureza adecuada para realizar medidas de este tipo.

El principal contaminante es carbonato proveniente de la misma atmósfera. El procedimiento elegido para preparar NaOH consistió en preparar una amalgama de sodio que luego se descomponía en atmósfera controlada [52]. Este procedimiento requirió mercurio de pureza adecuada; el mercurio comercial fue tratado con HNO₃ diluido en una columna, posteriormente se lo sometió a una oxidación alcalina y finalmente se destiló bajo vacío.

La amalgama se preparó a partir de NaOH al 40% con corriente de 1 A empleando el mercurio purificado como cátodo. Debido a dificultades en la disolución del sodio en la fase de amalgama se realizó la electrólisis a 70°C. La electrodeposición de sodio se completaba en tres horas y luego el mercurio se transfería a una botella de polietileno de un litro de capacidad. La descomposición de la amalgama se realizaba en esta misma botella para preparar soluciones de concentración cercana a 0,1 molar empleando un alambre de platino en contacto con la amalgama y la solución para acelerar la descomposición. Las botellas se protegían del aire en desecadores con soda lime, y las soluciones concentradas se desecharon semanalmente para evitar cualquier posible carbonatación.

Las soluciones concentradas así preparadas se titulaban mediante una solución conocida de biftalato de potasio 0,1 molar. La solución de biftalato de potasio P.A. (Mallinckrodt), deshidratado a 125°C, se preparaba por pesada de electrolito y solvente. La titulación se realizaba mediante agregados por pesada y el punto final se determinaba a un valor de pH fijo mediante un pHmetro Metrohm.

Las titulaciones se realizaban tras un agregado masivo del valorante sobre la muestra que estaba protegida por burbujeo de nitrógeno purificado. Seguidamente se titulaba hasta el punto final mediante una solución de valorante diluida 1:20 por pesada.

La ausencia de carbonato de sodio en las soluciones de NaOH concentrado se confirmaba mediante titulación volumétrica empleando un titulador automático con una bureta mecánica de 20 cm³. Se estimó que el nivel de detección de carbonato en las soluciones era de 0,1%, no afectando las medidas de conductividad realizadas.

Las diluciones se preparaban en el mismo día e inmediatamente se colocaban en una caja donde se sometía a una presión de hidrogeno. Este proceso se realizaba en el mismo recipiente donde se encontraba la solución y desde allí la solución se inyectaba a la celda de conductividad mediante una bomba de HPLC conectada al recipiente mediante un delgado tubo de Teflón.

La solución luego de dejar el recipiente de polietileno donde fue preparada sólo

mantenía contacto con acero inoxidable 316, algunas partes de la bomba de zafiro, algunas partes de la celda de Teflón y los anillos aislantes de la celda de conductividad construidos de zircalloy-4 anodizado. Esto nos garantizaba que el electrolito no sufría alteración alguna antes de llegar a la celda de conductividad.

La medida eléctrica consistía en aplicar un pulso de corriente continua de 1 segundo de duración durante el cual se medía la tensión en una de las celdas, antes y después del pulso de corriente se medían los valores de potencial de reposo de los electrodos. Los valores de reposo de los electrodos se descontaban para calcular la resistencia en la celda. El valor de corriente aplicado es variable y se fijaba para no superar una tensión de 300 mV en cada separador de zircalloy.

Después de cierto tiempo de trabajo el sistema completo se sometía a un desengrasado mediante la circulación de grandes cantidades de agua, seguidas de unos 50 ml de acetona p.a. y finalmente un abundante enjuague mediante la circulación de agua pura. Luego de desengrasar se repasivaba la parte metálica del sistema de medida mediante la inyección de 10 cm³ de ácido nítrico concentrado, seguidos de un abundante enjuague con agua desionizada.

Las medidas se realizaron variando la temperatura para una concentración dada. La solución, después de ser hidrogenada más de media hora, se inyectaba en la celda a una temperatura de 75°C; la inyección se realizaba durante una hora con flujos del orden de 5 cm³/minuto. Durante este proceso se realizaba la limpieza de los restos de solución del día anterior, y se garantizaba que la concentración del electrolito en la celda era la de la solución de estudio.

Posteriormente el sistema se dejaba sin circulación de solución hasta que la celda llegaba a la temperatura deseada. En estas condiciones se realizaba una nueva inyección de solución, pero ahora el flujo se ajustaba en 1 cm³/minuto y se hacían circular 5 o 10 cm³ de solución fresca. Se esperaban diez minutos y se realizaba la medida de resistencia y de temperatura. Antes de cada medida eléctrica se hacía circular una pequeña porción de solución.

De este modo se garantizaba que la temperatura leída era la de la solución y que no existían gradientes de concentración dentro de la celda de medida.

Las propiedades del solvente empleadas para realizar el análisis de datos se describen en la tabla 7.1.

Tabla 7.1: Valores de constante dieléctrica, viscosidad y parámetro de Bjerrum para las temperaturas de interés y 1,6 MPa

T	q	$\epsilon[40]$	$\eta[38]$
$^{\circ}\text{C}$	nm		Poise
50	0,370	69,94	0,0054700
75	0,385	62,27	0,0037825
100	0,404	55,44	0,0028223
150	0,449	43,96	0,0018279
200	0,508	34,79	0,0013437

3 Resultados para el Sistema NaOH

Este modo de trabajo permitió realizar medidas sobre este sistema en el ámbito de temperaturas de 75°C hasta 200°C. Las concentraciones accesibles fueron entre 0,002 M y 0,016 M. los valores de conductividad eléctrica se informaron en las tablas 7.3, 7.4, 7.5 y 7.6.

El análisis de los datos obtenidos se realizó sobre la base de la ecuación de Fuoss Hsia [12] empleando los parámetros del solvente [40,38] para las distintas temperaturas.

La calibración de la celda de alta temperatura se realizó sobre la base de los datos de Marsh y Stokes para hidróxido de sodio a 75°C [52]. Estos datos se ajustaron mediante la ecuación de Fuoss-Hsia y Fernández Prini [12] obteniendo los siguientes polinomios para 50 y 75°C.

$$\Lambda^{50} = 364,48 - 188,318C^{1/2} + 77,392C \ln C + 564,957C - 546,009C^{3/2} \quad (7.1)$$

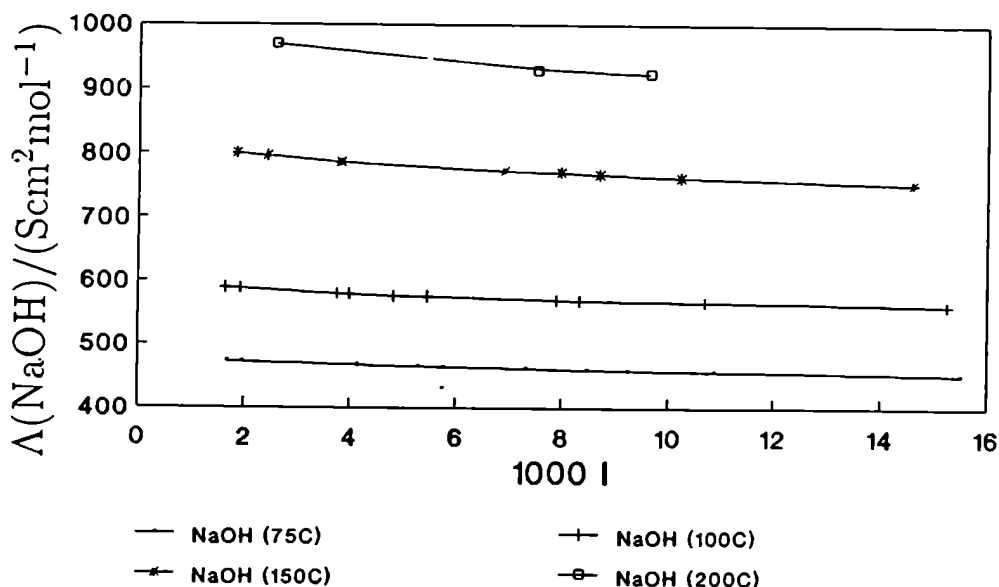


Figura 7.1: Valores experimentales de conductividad eléctrica de soluciones acuosas de NaOH para varias temperatura

$$\Lambda^{75} = 483,87 - 272,578C^{1/2} + 115,351C \ln C + 792,051C - 714,431C^{3/2} \quad (7.2)$$

La desviación estándar obtenida para el ajuste de los datos de Marsh y Stokes fueron $0,09 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$ y $0,06 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$ para 50°C y 75°C respectivamente. En este caso se consideró al electrolito como totalmente disociado siendo el parámetro de ajuste d que vale $0,37 \text{ nm}$ y $0,36 \text{ nm}$ para 50°C y 75°C respectivamente.

La constante de la celda de conductividad se calculó del mismo modo que en el capítulo 3 a partir de los datos de resistencia eléctrica determinados a 75°C sin corrección por solvente y la ecuación 7.2. El valor de constante de la celda de conductividad resultó $4,0045 \text{ cm}^{-1}$ y no se observaron diferencias significativas al realizar el mismo cálculo a partir de las medidas a 50°C , donde el error experimental del método es mayor debido a los valores de potencial de reposo entre los electrodos de la celda.

Los valores de densidad de las soluciones estudiadas se calcularon en forma similar

Tabla 7.2: *Parámetros empleados para el cálculo de densidades de NaOH a alta temperatura*

T	V_{ϕ}^{∞} [98][99]	S_{ϕ} [100]	d_0 [38]
°C	cm ³ /mol	10 ^{3/2} cm ^{9/2} /mol ^{3/2}	g/cm ³
50	-3,80	2,37	0,98868
75	-4,27	3,07	0,97553
100	-5,60	4,04	0,95910
150	-12,4	7,44	0,91770
200	-26,9	15,0	0,86478

Tabla 7.3: *Valores de conductividad eléctrica de NaOH para 75° C*

1000C	$\Lambda(\text{NaOH})$	1000C	$\Lambda(\text{NaOH})$
molar	Scm ² mol ⁻¹	molar	Scm ² mol ⁻¹
1,6757	472,70	7,3296	462,10
1,9627	471,67	7,3296	462,04
1,9627	471,77	8,4841	460,15
1,9627	471,67	9,2452	459,02
4,1421	467,58	10,875	457,81
4,1421	467,41	15,512	452,32
4,1421	467,11	15,512	452,41
5,2894	464,66	15,512	452,40
5,7577	464,29		

a la descrita en el capítulo 3, empleando los parámetros descritos en la tabla 7.2.

Una de las razones para la elección del zircalloy como elemento constitutivo de la celda de conductividad es la disponibilidad de las propiedades mecánicas de este material en el ámbito de temperaturas que nos interesa [101]. Empleando la información bibliográfica se pudo estimar la variación de la constante de celda con la temperatura definida según la siguiente expresión:

$$K(T) = K(75^{\circ}\text{C})(1 - 9,010^{-6}(T - 75)) \quad (7.3)$$

Tabla 7.4: Valores de conductividad eléctrica de NaOH para 100°C

1000C	$\Lambda(\text{NaOH})$	1000C	$\Lambda(\text{NaOH})$
molar	$\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$	molar	$\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$
1,6475	588,63	5,4554	575,83
1,9296	588,11	5,4554	575,85
1,9296	588,35	5,4554	575,68
1,9296	587,98	7,9076	570,29
3,7589	579,74	7,9076	570,27
3,9835	580,20	8,3413	569,14
3,9835	580,04	10,692	567,80
4,0023	579,42	15,251	561,27
4,8217	576,53	15,251	561,40
5,4554	575,98		

Tabla 7.5: Valores de conductividad eléctrica de NaOH para 150°C

1000C	$\Lambda(\text{NaOH})$	1000C	$\Lambda(\text{NaOH})$
molar	$\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$	molar	$\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$
1,8463	799,47	6,8955	772,91
1,8463	799,56	6,8955	772,47
1,8463	799,47	7,9816	770,41
2,4198	795,19	8,6977	767,52
2,4198	795,85	10,231	762,64
3,8117	785,90	14,594	752,39
3,8117	786,36		

Las variaciones en el valor de la constante son muy pequeñas y para el caso de 200°C, donde el efecto es máximo, la reducción en el valor de K es 0,1%.

A pesar de los cuidados constructivos que se cumplieron al realizar la celda de medida se observó la existencia de pequeñas fugas de corriente que afectan fuertemente las soluciones más diluidas, para subsanar este problema se asignó una resistencia de 700 kohms en paralelo con cada anillo de la celda y se consideró que esta resistencia

Tabla 7.6: Valores de conductividad eléctrica de NaOH para 200°C

1000C	$\Lambda(\text{NaOH})$
molar	$\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$
2,568	969,42
7,522	928,64
9,642	923,13

de fuga es independiente de la temperatura. Lamentablemente no se pudieron hacer medidas directas de la corriente de fuga, pero este valor de resistencia en paralelo describió muy bien el efecto, como se observa en la buena correlación entre los valores de bibliografía y los datos aquí informados para 75°C.

En la figura 7.5 se observa que la incerteza experimental a 200°C es mucho mayor que a otras temperaturas (figuras 7.2, 7.3 y 7.4), esto se debió a la presencia de Teflón en los sellos de la celda. Este material se comporta como inerte en un amplio ámbito de temperatura pero a 200°C contamina el electrolito en contacto con él. A 150°C el tiempo de permanencia de la solución en la celda no afecta mayormente el valor de resistencia del electrolito medido, esto cambia drásticamente a 200°C donde se estima un error cercano a 1% debido a la contaminación de la solución.

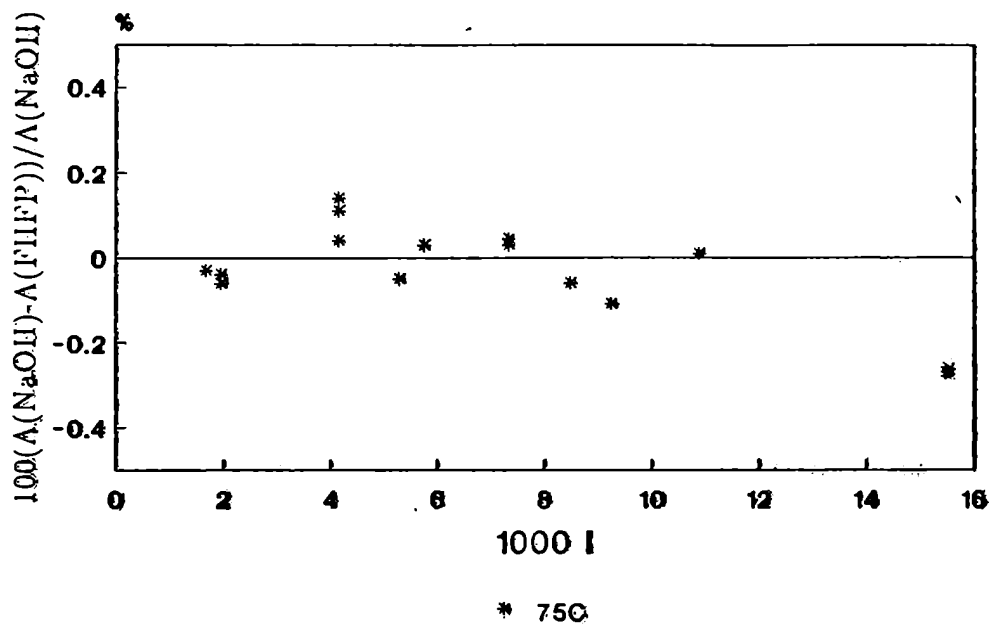


Figura 7.2: Gráfico de dispersión de los datos experimentales para 75° C, informados como diferencia porcentual al mejor ajuste según la ecuación de Fuoss-Hsia y Fernández Prini.

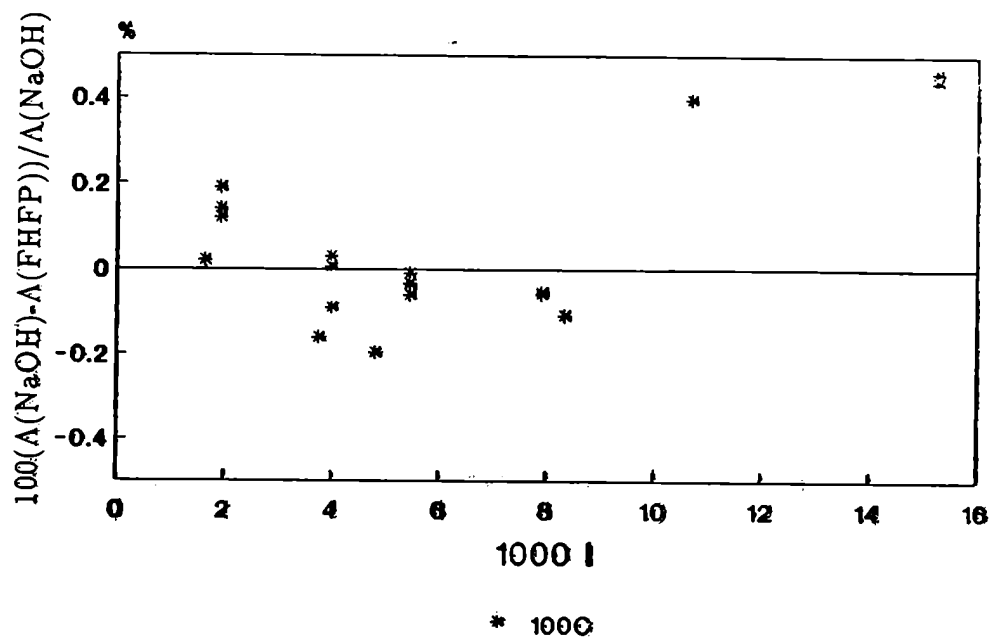


Figura 7.3: Gráfico de dispersión de los datos experimentales para 100°C, informados como diferencia porcentual al mejor ajuste según la ecuación de Fuoss-Hsia y Fernández Prini.

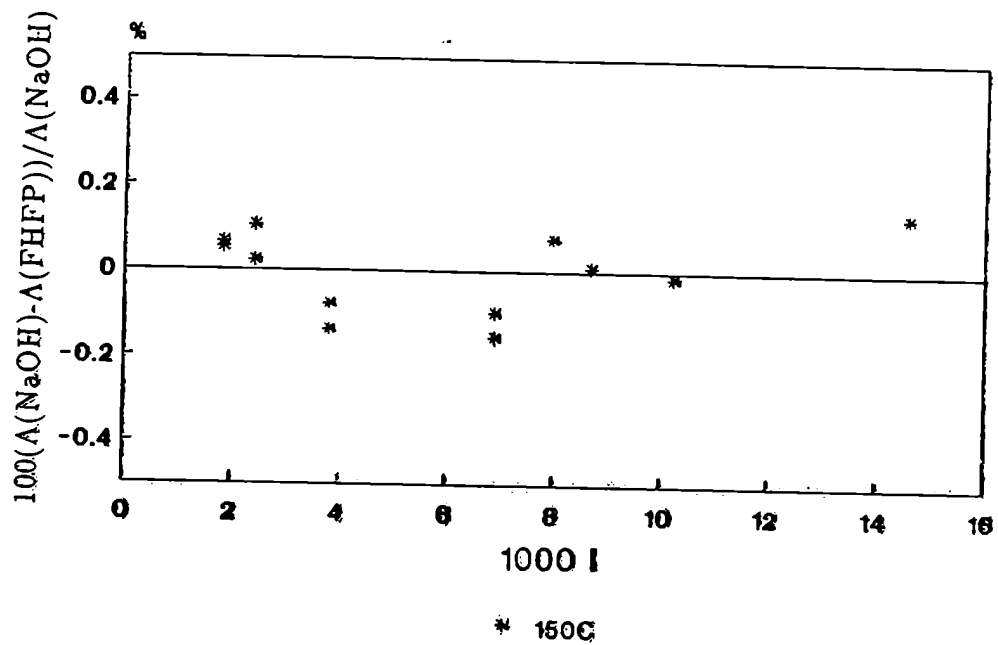


Figura 7.4: Gráfico de dispersión de los datos experimentales para 150°C, informados como diferencia porcentual al mejor ajuste según la ecuación de Fuoss-Hsia y Fernández Prini.

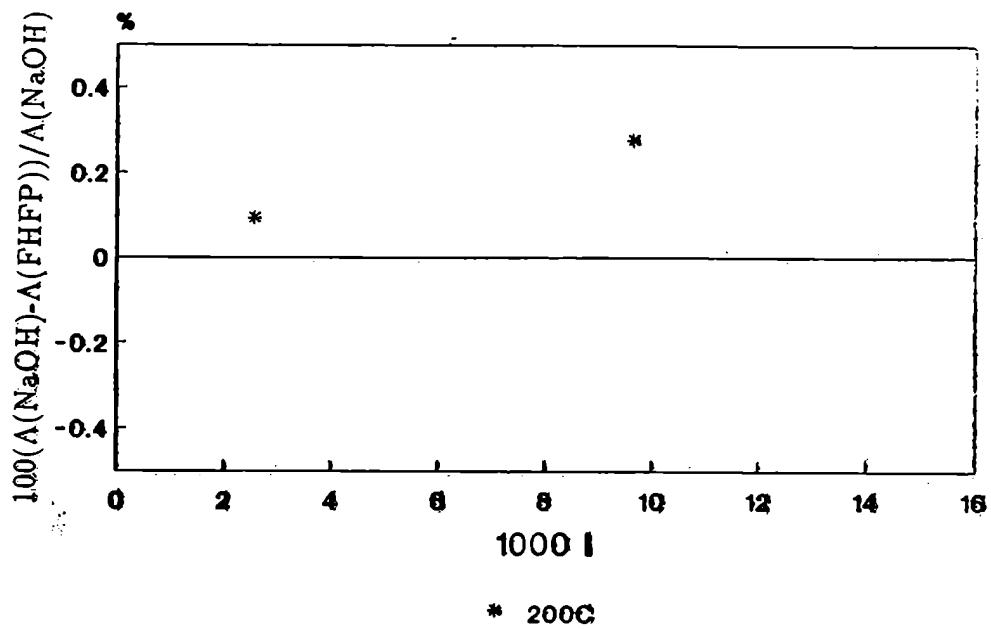


Figura 7.5: Gráfico de dispersión de los datos experimentales para 200°C, informados como diferencia porcentual al mejor ajuste según la ecuación de Fuoss-Hsia y Fernández Prini.

4 Discusión de Datos Experimentales de NaOH

El análisis que se realizó de los datos experimentales de NaOH empleando la ecuación de Fuoss-Hsia y Fernández Prini se describe en la tabla 7.7. Las estimaciones de conductividad eléctrica a dilución infinita para el cation sodio informadas en esa tabla se determinaron sobre la base de interpolar datos de conductividad a dilución infinita del ion hidroxilo debido a Marsh [52] y debidos a Marshall [43]. Se interpolaron datos experimentales entre 15°C y 300°C como producto de Walden empleando datos de viscosidad de bibliografía [38].

Los valores de dilución infinita de ion OH⁻ se describieron según:

$$\eta\lambda_{\text{OH}^-}^{\infty} = 2,063 - 0,01285T + 6.120210^{-3}T^2 - 1,24110^{-5}T^3 \quad (7.4)$$

donde los valores de T son en grados centígrados y el valor de σ del ajuste realizado ronda 0,6% .

Tabla 7.7: *Análisis de los datos de NaOH de alta temperatura empleando la ecuación de Fuoss-Hsia y Fernández Prini*

T	10 ³ C	Λ^{∞}	K_A	σ	$\lambda^{\infty}(\text{OH}^-)$	$\lambda^{\infty}(\text{Na}^+)$
(°C)	molar	Scm ² mol ⁻¹	dm ³ /mol	Scm ² mol ⁻¹	Scm ² mol ⁻¹	Scm ² mol ⁻¹
75	1,7-10,9	483,93	0,13	0,35	368,82	115.1
100	1,6-10,7	604,12	0,97	0,85		
100	1,6-8.3	604,89	1,39	0,50	447,	157.9
150	1,8-14,6	826,46	1,93	0,76	596,	230.5
200	2,6-9,6	1018,9	4,2	4,2	701,	317.9

Frente al problema de estimar los valores de conductividad de este electrolito a una temperatura distinta a las medidas se pueden recurrir a dos procedimientos de interpolación. Por un lado se realizó una interpolación de los valores de dilución infinita mediante un polinomio de tercer grado. método similar al empleado por Dewane

y Hamer [97] pero incluyendo datos de Λ^∞ entre 15°C y 200°C.

$$\Lambda^\infty(T) = 140,63 + 4,179T + 0,80910^{-2}T^2 - 3,6210^{-5}T^3 \quad (7.5)$$

donde los siete valores de dilución infinita presentan un σ de 1,28 Scm²mol⁻¹. Este procedimiento presenta un error de ajuste alto debido a que la funcionalidad de los datos ajustados no es lo suficientemente suave.

Un método alternativo es emplear un ajuste similar pero sobre los valores de producto de Walden. En el caso de emplear valores de viscosidad correctos los valores se distribuyen en forma suave frente a la temperatura permitiendo un ajuste bueno y una interpolación con menor error.

$$\eta\Lambda^\infty(T) = 2,433 - 1,069 \cdot 10^{-2}T + 4,152 \cdot 10^{-5}T^2 - 7,477 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (7.6)$$

donde T en grados centígrados y la desviación estandar del ajuste realizado fue 0,6%.

Tabla 7.8: *Análisis de los datos de NaOH de alta temperatura empleando la ecuación de Lee y Wheaton*

T	10 ³ C	$\Lambda^\infty(\text{NaOH})$	K_A	σ	$\lambda^\infty(\text{OH}^-)[43]$	$\lambda^\infty(\text{Na}^+)$
(°C)	(molar)	Scm ² mol ⁻¹	dm ³ /mol		Scm ² mol ⁻¹	Scm ² mol ⁻¹
75	1,7-10.9	483,72	-	0,34	368,82	114,9
	1,7-10.9	483,92	0,097	0,34	368,82	115,1
100	1,6-8.3	604,89	0,93	0,86	447,	157,9
150	1,8-14.6	826,35	1,88	0,80	596,	230,5

En la tabla 7.9 se comparan los datos de conductividad a dilución infinita de este trabajo para 75°C, 100°C, 150°C y 200°C con los informados en la bibliografía por otros autores. Los valores de dilución infinita se determinaron en base al número de datos experimentales indicado, n , empleando los valores de constante de asociación calculados en la tabla 7.7. Los valores de $\Delta\Lambda^\infty$ se refieren a las diferencias observadas entre los datos ajustados a partir de los datos experimentales y los datos interpolados según el polinomio de la ecuación 7.6.

Los datos de Noyes permiten una estimación de los valores de dilución infinita a 100, 156 y 218°C, los ajustes de datos realizados se informan en la tabla 7.9. Noyes informa sus datos con una incerteza de 0,1% pero las diferencias aquí observadas superan en mucho ese valor.

Los datos de Marshall son muy incompletos y se informan a valores interpolados de densidad para una dada molalidad, la incerteza ellos la estiman en 2% para las temperaturas más bajas y aún mayor a 200 y 300°C [89]. Las diferencias a los valores de Noyes no supera el 2% en el peor de los casos.

Tabla 7.9: $\Lambda^\infty(\text{NaOH})$ para datos de Noyes et al. y Marshall et al. empleando la ecuación de Fuoss-Hsia y Fernández Prini

Ref.	T	1000 Ambito	n_{exp}	$\Lambda^\infty(\text{NaOH})$	σ	$\Delta\Lambda^\infty$
[96]	100	1,9-18,4	3	603	6	-2
		1,9-3,8	2	600	1	-5
	156	1,9-3,7	2	841	2	-12
	218	3,4-16,1	2	1068	1	+7
		3,4	1	1067	-	+6
[89]	100	9,3	1	600,5	-	-4
	200	8,3	1	998	-	-21

Como conclusión final se observa que las diferencias a los valores calculados mediante interpolación y extrapolación entre los datos informados y los bibliográficos no es mayor que 2,0% en el ámbito medido. Los valores determinados en este trabajo se extienden entre los dos juegos de datos estudiados como se observa en la tabla 7.9.

La precisión de los datos de Noyes es difícil de estimar pues estos datos son de principio de siglo y no se dispuso de la descripción original de la técnica empleada. A partir del análisis de estos datos mediante las ecuaciones de conductividad se observó un comportamiento en concentración erróneo para los datos de 100°C pues no pudo ajustarse un valor de constante de asociación que fuera físicamente lógico. Los datos de conductividad de 218°C de Noyes presentan una desviación estándar muy alta. Se

estima que el error puede rondar 2% también en este caso.

Los valores de desviación estandar informados en la tabla 7.9 simplemente muestran las diferencias medias entre los valores calculados por la teoría y los datos experimentales, pues la cantidad de datos disponibles en este caso no permite un análisis estadístico.

5 Resultados Sistema Ba(OH)₂

La técnica aplicada y los cuidados experimentales fueron idénticos a los descritos anteriormente. La presencia de iones bario en la solución fue garantía de niveles bajos de carbonato debido a la baja solubilidad que presenta el carbonato de bario a temperatura ambiente. Al preparar las soluciones se cuidó en dejar decantar el precipitado de carbonato de bario presente en el reactivo empleado (hidróxido de bario comercial de marca Mallinckrodt P.A).

Tabla 7.10: *Parámetros empleados para el cálculo de densidades de Ba(OH)₂ a alta temperatura*

T	V_{ϕ}^{∞} [102]	q
°C	cm ³ /mol	nm
75	-19,64	0,770
100	-22,74	0,808
150	-37,29	0,898

La necesidad de conocer los valores de densidad de este electrolito hasta 200°C se suplió con estimaciones de volumen parcial molar a las temperaturas de interés debidas a Helgeson y colaboradores [102]. Estos autores informan valores de volumen parcial iónico para cationes y aniones, que permiten una estimación de V_2 para electrolitos a varias temperaturas. Los valores estimados por este método para NaOH son muy similares a los datos experimentales [99]

El análisis de los valores de conductividad de este electrolito se realizó empleando

Tabla 7.11: *Valores de conductividad eléctrica de Ba(OH)₂*

T	1000C	$\Lambda(1/2\text{Ba(OH)}_2)$
°C	molar	$\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$
75	2,4655	488,20
	4,7845	477,24
	7,8688	464,29
100	2,4239	607,63
	4,7039	589,03
	7,7364	569,21
150	2,3194	816,49
	4,5010	779,68
	7,4028	742,87

la ecuación de Lee y Wheaton, considerando contribuciones de las especies Ba^{2+} , BaOH^+ y OH^- , del mismo modo descrito para las mezclas de temperatura ambiente.

Los parámetros obtenidos se describen en la tabla 7.12. Los valores de parámetro de máximo acercamiento entre iones de carga opuesta se fijaron en el valor correspondiente al parámetro de Bjerrum de este tipo de electrolito a la temperatura de la medida (ver tabla 7.10), esto se realiza debido a la imposibilidad de realizar un ajuste de este parámetro. El sistema se comporta como ligeramente asociado.

Tabla 7.12: *Análisis de los datos de Ba(OH)₂ de alta temperatura empleando la ecuación de Lee y Wheaton*

T	$\Lambda^\infty(1/2\text{Ba(OH)}_2)$	K_A	σ	$\lambda^\infty(\text{OH}^-)$	$\lambda^\infty(1/2\text{Ba}^{2+})$	$\lambda^\infty(\text{BaOH}^+)$
°C	$\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$	dm^3/mol		$\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$	$\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$	$\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$
75	519.4	16,64	0,97	368,82	150,6	90
100	654.9	26,7	0,77	447,	207,9	110
150	907.1	58,8	1,04	596,	311,1	170

Los valores de conductividad eléctrica a dilución infinita del par asociado se fi-

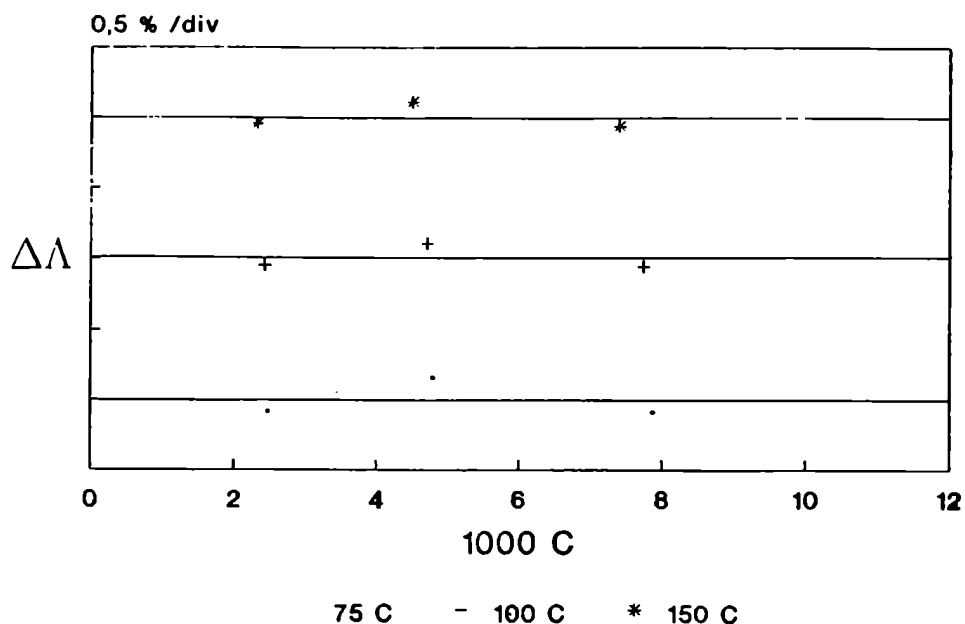


Figura 7.6: Gráfico de dispersión de los datos experimentales de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, informados como diferencia porcentual al mejor ajuste empleando la ecuación de Lee y Wheaton.

jaron entre el 50% y el 60% del valor de $\lambda^\infty(1/2\text{Ba}^{2+})$ correspondiente a la misma temperatura. De este modo los parámetros ajustados fueron: $\lambda^\infty(1/2\text{Ba}^{2+})$ y K_A con valores fijos de $d = q$, $\lambda^\infty(\text{OH}^-)$ y $\lambda^\infty(\text{BaOH}^+)$, empleando el algoritmo descrito en el capítulo 2.

Los valores de desviación estandar informados en la tabla 7.12 no poseen valor estadístico debido a la cantidad de datos experimentales disponibles. Estos valores dan una idea de la desviación media de los datos experimentales frente a la teoría.

6 Resultados Sistema Ba(OH)₂-NaOH

El sistema de medida desarrollado se aplicó a una mezcla de los electrolitos estudiados con los mismos recaudos que en los dos sistemas anteriormente estudiados.

Lamentablemente la precisión de los datos no alcanzó para un análisis similar al realizado a 25°C, pues los errores con los que podemos calcular los parámetros de los puros son lo suficientemente grandes como para no permitir una predicción razonable de los valores de mezcla.

Las medidas de conductividad eléctrica se realizaron sobre una mezcla de composición $f_{\text{NaOH}}=0,5$. Esta mezcla se estudió en el intervalo de temperaturas comprendido desde 75°C y 150°C, en el ámbito de concentración entre 0,002 molar y 0,008 molar. Los valores de conductividad determinados se informaron en la tabla 7.13.

Tabla 7.13: Valores de conductividad eléctrica de la mezcla Ba(OH)₂-NaOH para composición $f_{\text{NaOH}} = 0,5$.

T	1000C	Λ
(°C)	molar	Scm ² mol ⁻¹
75	2,8193	479,39
	5,5733	467,22
	8,1563	458,81
100	2,7718	595,22
	5,4795	579,38
	8,0190	563,15
150	2,6522	809,75
	5,2431	777,66
	7,6732	758,96

Las figuras 7.7, 7.8 y 7.9 muestran la distribución de los valores de conductividad determinados frente a los electrolitos puros para cada una de las temperaturas estudiadas.

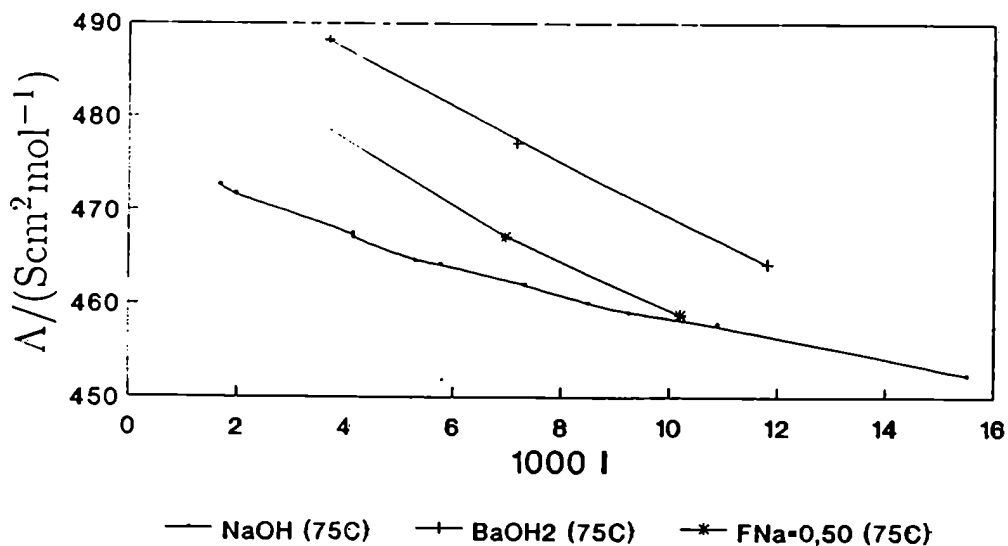


Figura 7.7: Gráfico de los datos experimentales para 75° C del sistema Ba(OH)₂-NaOH

Del mismo modo realizado en el capítulo 4 y empleando la ecuación de Lee y Wheaton junto con los parámetros informados en las tablas 7.8 y 7.12, se calcularon los valores de parámetro de máximo acercamiento entre iones para cada una de las temperaturas estudiadas. Estos datos se informan en la tabla 7.14.

Tabla 7.14: Valores de d para la mezcla de NaOH y Ba(OH)₂ de composición $f_{\text{NaOH}}=0,5$ entre 75 y 150°C

T	d	$\sigma\%$
(°C)	nm	
75	0,43	0,4
100	0,45	0,4
150	1,50	0,4

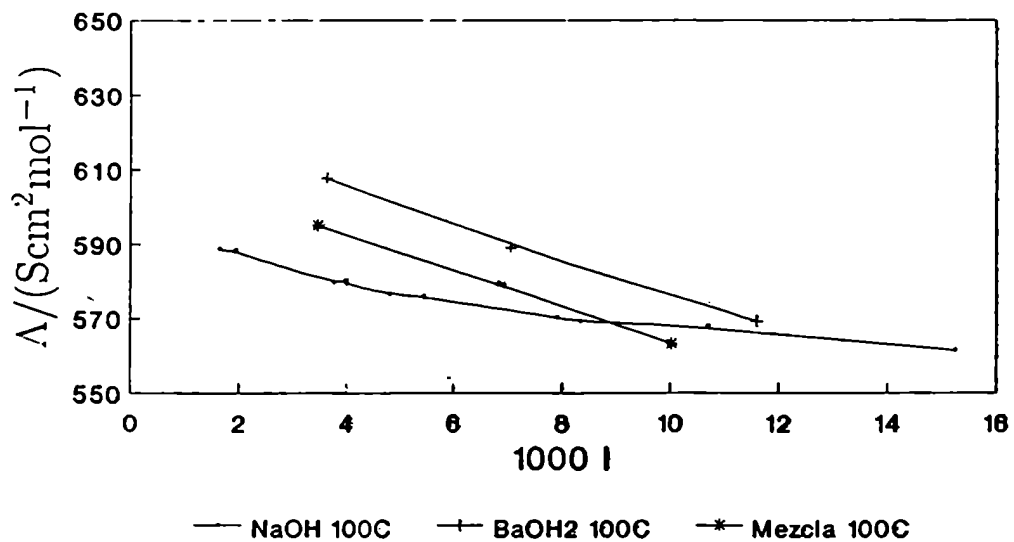


Figura 7.8: Gráfico de los datos experimentales para 100°C del sistema $\text{Ba}(\text{OH})_2$ - NaOH

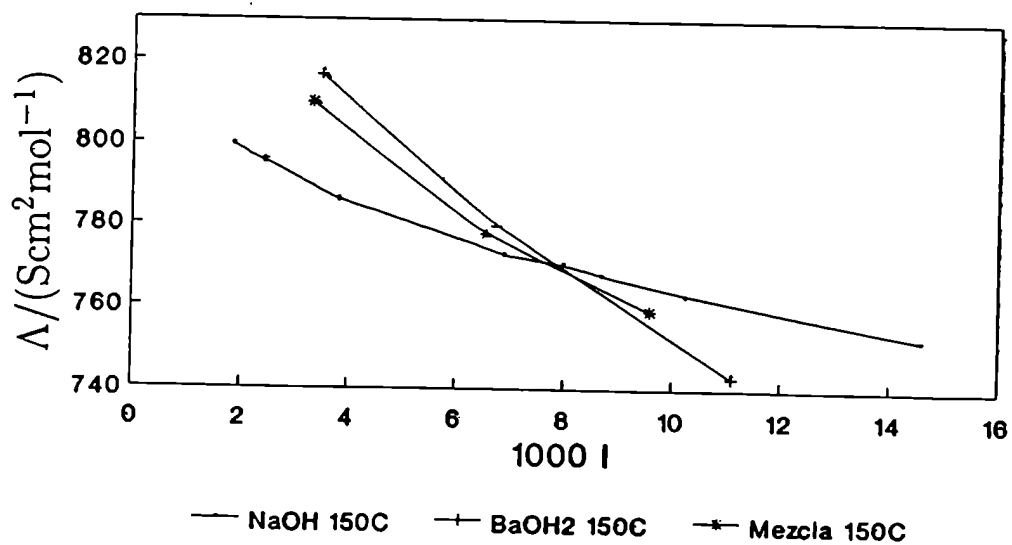


Figura 7.9: Gráfico de los datos experimentales para 150°C del sistema $\text{Ba}(\text{OH})_2$ - NaOH

Capítulo 8

Conclusiones

1 Efecto Cassel-Wood en la Conductividad de Mezclas de Electrolitos

1.1 Introducción

Para las soluciones de mezclas de electrolitos resulta difícil obtener una buena representación de las propiedades de transporte de las mezclas basada en las propiedades de transporte de los componentes puros. En el caso de propiedades termodinámicas de equilibrio de las mezclas de electrolitos el problema es más sencillo y el estudio se fundamenta en la expresión polinómica de la función molar exceso de Gibbs [103,104].

El estudio teórico de mezclas de electrolitos en equilibrio está basado en la expansión de clusters para la energía libre de la solución [105]. El tratamiento realizado por Friedman conduce a una expresión para el cambio de la energía de Gibbs de exceso debido al mezclado [105,106] dada por:

$$\Delta_m G^{ex}(Y_A, I) = I^2 RT Y_A (1 - Y_A) \sum_{n=0} g_n(I) (1 - 2Y_A)^n \quad (8.1)$$

donde Y_A es la fracción de fuerza iónica del electrolito de mayor peso molecular y los coeficientes de mezcla varían con la fuerza iónica siendo independientes de la composición de la mezcla.

A partir de esta expresión es posible calcular la dependencia funcional de las derivadas de $\Delta_m G^{ex}(Y, I)$ en la composición y la concentración. Mediante la ecuación

8.1, la entalpía de mezcla se expresa como:

$$\Delta_m H(Y_A, I) = I^2 Y_A (1 - Y_A) [RT h_0(I) + (1 - 2Y_A) RT h_1(I)] \quad (8.2)$$

En 1974, Cassel y Wood realizan medidas de $\Delta_m H$ para mezclas de electrolitos simétricos y asimétricos. Estos autores estudian el sistema $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl}$ en un intervalo de fuerza iónica comprendido entre 0,02 y 0,5 molal verificando experimentalmente la ley límite propuesta por Friedman [105] para el coeficiente h_0 , que diverge a dilución infinita como $(-\ln I)$.

Por otra parte la limitación para poder estudiar sistemas suficientemente diluidos no les permite observar el comportamiento límite previsto por Friedman para el término h_1 [107], que a dilución infinita es función lineal de la raíz cuadrada de la fuerza iónica.

Existe la posibilidad de calcular los coeficientes de mezcla empleando modelos donde los valores de los coeficientes de mezcla se calculan a partir de las funciones de correlación soluto-soluto calculadas mediante la ecuación de Ornstein-Zernike resuelta con la clausura de la cadena hiper-reticulada (HNC) [107]. Los valores calculados de este modo por Friedman y Krishnan para h_0 se correlacionan con los datos experimentales de Cassel y Wood para $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl}$; pero el comportamiento experimental de h_1 se aparta de las predicciones del modelo mostrando una discrepancia en el signo de este coeficiente.

Tiempo después, Lim, Zhong y Friedman [106] extienden el ámbito de los cálculos del modelo anterior y describen la existencia de un máximo en la función $h_1(I)$ en las proximidades de fuerza iónica 0,001 molar para parámetros del modelo correspondientes al sistema $\text{MnCl}_2 - \text{LiCl}$. La presencia de este máximo se debe a que las fuerzas de largo alcance, determinantes de la ley límite para el coeficiente h_1 se compensan con las interacciones de corto alcance al aumentar la concentración. Este efecto se manifiesta fuera del ámbito de concentración accesible para técnicas calorimétricas usuales, por lo que los autores predicen valores de $h_1(I)$ de signo opuesto a los determinados por Cassel y Wood al disminuir la concentración [106].

Recientemente Zhong y Friedman [108] proponen para predecir la conductividad de mezclas de electrolitos un tratamiento similar al empleado para calcular propiedades termodinámicas. Se definen los coeficientes de mezcla para la conductividad específica $\sigma_0(I)$ y $\sigma_1(I)$ según:

$$1000\Delta_m\sigma(Y_A, I) = I^2 Y_A (1 - Y_A) [\sigma_0(I) + (1 - 2Y_A)\sigma_1(I) + \dots] \quad (8.3)$$

Zhong y Friedman proponen la existencia de un efecto tipo Cassell Wood en la conductividad, observable sólo a baja fuerza iónica. Este efecto haría que el coeficiente de mezcla de orden uno, $\sigma_1(I)$, presente un máximo a un valor de fuerza iónica próximo a 0,001 molar [108].

La expresión 8.3 se reescribió de forma más conveniente definiendo $\Omega(Y_{\text{NaCl}}, I)$ según:

$$\Omega(Y_{\text{NaCl}}, I) = \frac{1000\Delta_m\sigma(Y_{\text{NaCl}}, I)}{I^2 Y_{\text{NaCl}}(1 - Y_{\text{NaCl}})} = \sigma_0(I) + (2Y_{\text{NaCl}} - 1)\sigma_1(I) + \dots \quad (8.4)$$

donde Y_{NaCl} es la fracción de fuerza iónica de NaCl en la mezcla. Se calculó $\Omega(Y_{\text{NaCl}}, I)$ a partir de los datos experimentales de conductividad eléctrica de mezclas de electrolitos 1:1 y 2:1 como:

$$\Omega(Y_{\text{NaCl}}, I) Y_{\text{NaCl}}(1 - Y_{\text{NaCl}}) I = \frac{(2 + Y_{\text{NaCl}})}{3} \Lambda(Y_{\text{NaCl}}, I) - \left[Y_{\text{NaCl}} \Lambda(0, I) + (1 - Y_{\text{NaCl}}) \frac{2}{3} \Lambda(1, I) \right] \quad (8.5)$$

expresión a la se llega a partir de $1000\sigma/I = \Lambda C/I$ y $C/I = (2 + y_{\text{NaCl}})/3$ para mezclas del tipo consideradas en este trabajo.

Se estudiaron los valores a dilución infinita de σ_0 y σ_1 que predice la ley límite de conductividad de electrolitos y la forma funcional que presentan estos coeficientes de mezcla entre dilución infinita y 0,01 molar.

1.2 Valores de los Coeficientes de Mezcla a Dilución Infinita

A partir de la expresión desarrollada de la ecuación de Lee y Wheaton (ecuación 2.66), se pudieron calcular los valores de los coeficientes de mezcla σ_0 y σ_1 en términos de los coeficientes de la ecuación de conductividad descritos en el apéndice A.

Partiendo de la ecuación 8.5, $\Omega(Y_{\text{NaCl}}, I)$ se expresó como un desarrollo en los coeficientes de la ecuación de conductividad transformándose en:

$$\begin{aligned} \Omega(Y_{\text{NaCl}}, I) Y_{\text{NaCl}}(1 - Y_{\text{NaCl}}) = & \\ & -I^{-1/2} \left[\frac{(2 + Y_{\text{NaCl}})}{3} S^{(m)} - Y_{\text{NaCl}} S^{(1)} - (1 - Y_{\text{NaCl}}) \frac{2}{3} S^{(2)} \right] \\ & + \ln I \left[\frac{(2 + Y_{\text{NaCl}})}{3} E^{(m)} - Y_{\text{NaCl}} E^{(1)} - (1 - Y_{\text{NaCl}}) \frac{2}{3} E^{(2)} \right] \\ & + \left[\frac{(2 + Y_{\text{NaCl}})}{3} J_1^{(m)} - Y_{\text{NaCl}} J_1^{(1)} - (1 - Y_{\text{NaCl}}) \frac{2}{3} J_1^{(2)} \right] - I^{1/2} \dots \end{aligned} \quad (8.6)$$

A partir de la definición de $\Omega(Y_{\text{NaCl}}, I)$ en la ecuación 8.4, tenemos que:

$$\sigma_0(I) = \Omega(0,5, I) \quad (8.7)$$

$$\sigma_1(I) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial Y_{\text{NaCl}}} \Omega(Y_{\text{NaCl}}, I) \right)_{Y_{\text{NaCl}}=0,5} \quad (8.8)$$

Mediante las ecuaciones 8.6 y 8.7 se puede hallar el desarrollo para el coeficiente de mezcla σ_0 dada por:

$$\begin{aligned} \sigma_0(I) = & -I^{-1/2} \left[\frac{5S_{Y_{\text{NaCl}}=0,5}^{(m)}}{6} - \frac{S^{(1)}}{2} - \frac{S^{(2)}}{3} \right] \\ & + \ln I \left[\frac{5E_{Y_{\text{NaCl}}=0,5}^{(m)}}{6} - \frac{E^{(1)}}{2} - \frac{E^{(2)}}{3} \right] \\ & + \left[\frac{5J_{1,Y_{\text{NaCl}}=0,5}^{(m)}}{6} - \frac{J_1^{(1)}}{2} - \frac{J_1^{(2)}}{3} \right] + \dots \end{aligned} \quad (8.9)$$

Procediendo del mismo modo para $\sigma_1(I)$ se obtiene de las ecuaciones 8.6 y 8.8:

$$\begin{aligned} \sigma_1(I) = & -2I^{-1/2} \left[\frac{5}{6} \left(\frac{\partial S^{(m)}}{\partial Y_{\text{NaCl}}} \right)_{Y_{\text{NaCl}}=0,5} - \frac{S_{Y_{\text{NaCl}}=0,5}^{(m)}}{3} - S^{(1)} + \frac{2S^{(2)}}{3} \right] \\ & + 2 \ln I \left[\frac{5}{6} \left(\frac{\partial E^{(m)}}{\partial Y_{\text{NaCl}}} \right)_{Y_{\text{NaCl}}=0,5} - \frac{E_{Y_{\text{NaCl}}=0,5}^{(m)}}{3} - E^{(1)} + \frac{2E^{(2)}}{3} \right] \\ & + 2 \left[\frac{5}{6} \left(\frac{\partial J_1^{(m)}}{\partial Y_{\text{NaCl}}} \right)_{Y_{\text{NaCl}}=0,5} - \frac{J_{1,Y_{\text{NaCl}}=0,5}^{(m)}}{3} - J_1^{(1)} + \frac{2J_1^{(2)}}{3} \right] + \dots \end{aligned} \quad (8.10)$$

En las expresiones anteriores los términos asociados a $I^{-1/2}$ y $\ln I$ generan una divergencia en los coeficientes de mezcla a fuerza iónica nula. De este modo en el límite de dilución infinita se cumple:

$$\lim_{I \rightarrow 0} \sigma_0 = -\infty \quad (8.11)$$

$$\lim_{I \rightarrow 0} \sigma_1 = +\infty \quad (8.12)$$

Los valores límites de los coeficientes de mezcla se calcularon a partir de los coeficientes S y E de la ecuación de conductividad y estos son función de los valores de conductividad a dilución infinita de los iones presentes en los sistemas estudiados.

La divergencia de los coeficientes de mezcla se manifiesta a fuerza iónica menor que 0,0001 molar. Para estudiar otras contribuciones que no se deben a la ley límite de conductividad se descontó el efecto de los coeficientes S y E .

De este modo si se llama $\sigma'_1(I)$ a la contribución a σ_1 debida a los términos que no divergen a dilución infinita tenemos que:

$$\lim_{I \rightarrow 0} \sigma'_1 = 2 \left[\frac{5}{6} \left(\frac{\partial J_1^{(m)}}{\partial Y_{\text{NaCl}}} \right)_{Y_{\text{NaCl}}=0,5} - \frac{J_1^{(m)}{}_{1,Y_{\text{NaCl}}=0,5}}{3} - J_1^{(1)} + \frac{2J_1^{(2)}}{3} \right] \quad (8.13)$$

Se observa a partir de la ecuación 8.6, que al descontar la divergencia de ley límite, el coeficiente J_1 es el que define el comportamiento de σ'_1 a dilución infinita. En el límite de dilución infinita los coeficientes de la ecuación de conductividad son independientes de la fuerza iónica como en el caso de electrolitos simétricos y asimétricos fuertes. De este modo los valores de los coeficientes de mezcla son constantes en estas condiciones y el valor límite es accesible a partir de las expresiones de $J_1^{(m)}$ y los valores de d de las mezclas.

Finalmente suponer que la contribución de términos superiores ($\sigma_2 = 0$) es despreciable nos lleva a:

$$\lim_{Y_{\text{NaCl}} \rightarrow 0} \Omega(Y_{\text{NaCl}}, I) = \sigma_0(I) - \sigma_1(I) \quad (8.14)$$

$$\lim_{Y_{\text{NaCl}} \rightarrow 1} \Omega(Y_{\text{NaCl}}, I) = \sigma_0(I) + \sigma_1(I) \quad (8.15)$$

Los sistemas estudiados cumplen razonablemente bien esta aproximación cuando se trata de soluciones diluidas pero a valores de fuerza iónica de 1,0 Molar se observa una curvatura muy marcada que dificulta la estimación de los coeficientes de mezcla.

1.3 Valores de σ_0 y σ_1 para los Sistemas $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$ y $\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$

Los datos experimentales disponibles para los sistemas $\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$ y $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$ permitieron estimar los valores de σ_0 y σ_1 entre dilución infinita y fuerza iónica 0,01 molar.

Las tablas 8.1 y 8.2 nos muestran los valores de Ω obtenidos por interpolación de los datos experimentales de los sistemas $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$ y $\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$. Para esto se empleó la ecuación de Lee y Wheaton desarrollada en potencias de I y de $I \ln I$, ecuación 2.66 cuyos coeficientes se describen en el apéndice A. Los parámetros λ_i^∞ , K_A y d empleados para la interpolación son los que se ajustan mejor a los datos experimentales. Como se indicó en el capítulo 2 estos parámetros no difieren mucho de los hallados mediante la ecuación de Lee y Wheaton original.

Se informan los valores de $\Omega(Y_{\text{NaCl}}, I) = 1000\Delta_m\sigma/(I^2Y_{\text{NaCl}}(1 - Y_{\text{NaCl}}))$, calculados según la ecuación 8.5 para los dos sistemas estudiados a las tres composiciones determinadas experimentalmente.

En la mismas tablas se informan los valores de $\Omega(Y_{\text{NaCl}}, I)$ que resultan de eliminar las contribuciones de los términos S y E en el cálculo de los valores de conductividad interpolados. Esta magnitud la llamamos $\Omega'(Y_{\text{NaCl}}, I)$ y viene dada por:

$$\begin{aligned} \Omega'(Y_{\text{NaCl}}, I) Y_{\text{NaCl}}(1 - Y_{\text{NaCl}}) I = \\ \frac{(2 + Y_{\text{NaCl}})}{3} \Lambda^*(Y_{\text{NaCl}}, I) - \left[Y_{\text{NaCl}} \Lambda^*(0, I) + (1 - Y_{\text{NaCl}}) \frac{2}{3} \Lambda^*(1, I) \right] \quad (8.16) \\ \Lambda^*(Y_{\text{NaCl}}, I) = \Lambda(Y_{\text{NaCl}}, I) + SI^{1/2} - EI \ln I \end{aligned}$$

Este cálculo tiene por objeto eliminar la divergencia que se observa a dilución infinita en los coeficientes de mezcla debida a los términos en raíz de fuerza iónica y

Tabla 8.1: Valores de Ω para el sistema $\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$ empleando la ecuación de Lee y Wheaton desarrollada

1000 I	Y_{NaCl}	Ω	Ω'
mol/dm ³		1000 Scm ⁵ mol ⁻²	1000 Scm ⁵ mol ⁻²
0,001	0,1818182	-9067,	328
	0,4000000	-8969,	323
	0,6666667	-8888,	286
0,010	0,1818182	-3047,	322
	0,4000000	-3019,	318
	0,6666667	-3016,	283
0,100	0,1818182	-1068,	305
	0,4000000	-1059,	304
	0,6666667	-1077,	274
1,000	0,1818182	-387,6	260
	0,4000000	-375,6	268
	0,6666667	-387,5	251
5,000	0,1818182	-196,6	204
	0,4000000	-174,6	224
	0,6666667	-169,8	221
10,00	0,1818182	-149,5	180
	0,4000000	-122,7	205
	0,6666667	-109,2	205

$I \ln I$; y de este modo identificar la contribución de σ'_1 en la funcionalidad de σ_1 con la fuerza iónica.

La figura 8.1 muestra para los sistemas estudiados que existe una marcada linealidad de Ω con la composición. Las soluciones más diluidas ($< 10^{-4}$ molar presentan problemas debido a las dificultades del calculo de valores exceso pequeños, pero una relación lineal ajusta los datos de Ω mejor que 10% en todos los casos. Esto evidencia que la contribución de σ_2 a Ω en este ámbito es pequeña.

Tabla 8.2: Valores de Ω para el sistema MgCl_2 - NaCl empleando la ecuación de Lee y Wheaton desarrollada

1000 I/ mol dm ⁻³	Y_{NaCl}	Ω	Ω'
mol/dm ³		1000 Scm ⁵ mol ⁻²	1000 Scm ⁵ mol ⁻²
0,001	0,1818182	-6219,	825
	0,4000000	-6437,	525
	0,6666667	-6452,	418
0,010	0,1818182	-1812,	804
	0,4000000	-2076,	514
	0,6666667	-2149,	411
0,100	0,1818182	-387,6	740
	0,4000000	-637,0	482
	0,6666667	-718,7	391
1,000	0,1818182	+1,00	566
	0,4000000	-164,5	398
	0,6666667	-218,9	340
2,000	0,1818182	+14,38	479
	0,4000000	-106,9	356
	0,6666667	-145,6	314
5,000	0,1818182	-7,61	347
	0,4000000	-61,76	292
	0,6666667	-77,76	274
10,00	0,1818182	-19,67	261
	0,4000000	-32,48	249
	0,6666667	-37,17	242

1.4 Análisis de los Resultados

La tabla 8.3 muestra los valores de los coeficientes de mezcla obtenidos por interpolación de los datos experimentales de los dos sistemas estudiados informados en el capítulo 5. Los efectos de mezcla son pequeños y a fuerza iónica menor que 0,0001 molar caen dentro del error experimental. Los valores de Ω , Ω' , σ_0 y σ_1 calculados a menor fuerza iónica solamente ejemplifican la divergencia en los coeficientes de mezcla prevista por la ecuación de conductividad.

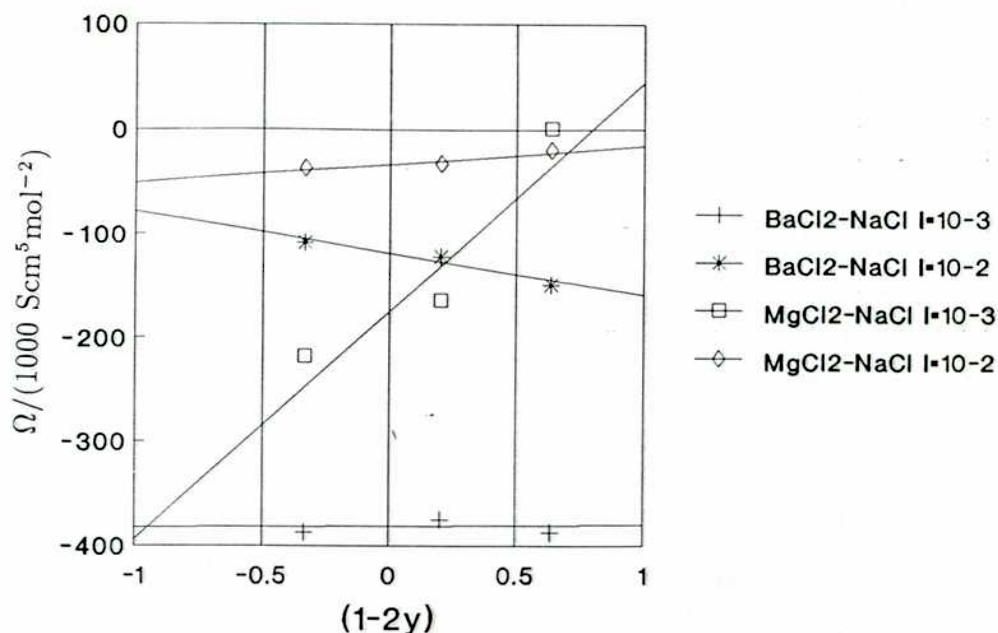


Figura 8.1: Valores de Ω vs $(1-2Y_{\text{NaCl}})$, para algunas concentraciones características.

+ Mezclas de NaCl y BaCl₂ para I=0,001, * Mezclas de NaCl y BaCl₂ para I=0,010, □ Mezclas de NaCl y MgCl₂ para I=0,001, ◇ Mezclas de NaCl y MgCl₂ para I=0,010

Las figuras 8.2 y 8.3 muestran la dependencia con la raíz de la fuerza iónica de los coeficientes de mezcla calculados para los dos sistemas. A dilución infinita se observa el comportamiento previsto en los valores de los coeficientes de mezcla. A fuerza iónica mayor que 0,0001 molar se observa un comportamiento monótonamente creciente.

La presencia del máximo en σ'_1 previsto por Friedman [108], se estudió sobre los valores de Ω' y en estas condiciones se calcularon los valores de σ'_1 en el ámbito estudiado.

La figura 8.4 muestra los valores del coeficiente σ_1 de mezcla en un sistema similar a los estudiados en este trabajo, con el modelo parametrizado para describir el sistema LiCl-MnCl₂ en agua a 25°C. El gráfico se debe a Friedman y Zhong [108] y resulta de cálculos de HNC de estos autores. En la figura se observan tres curvas; la curva

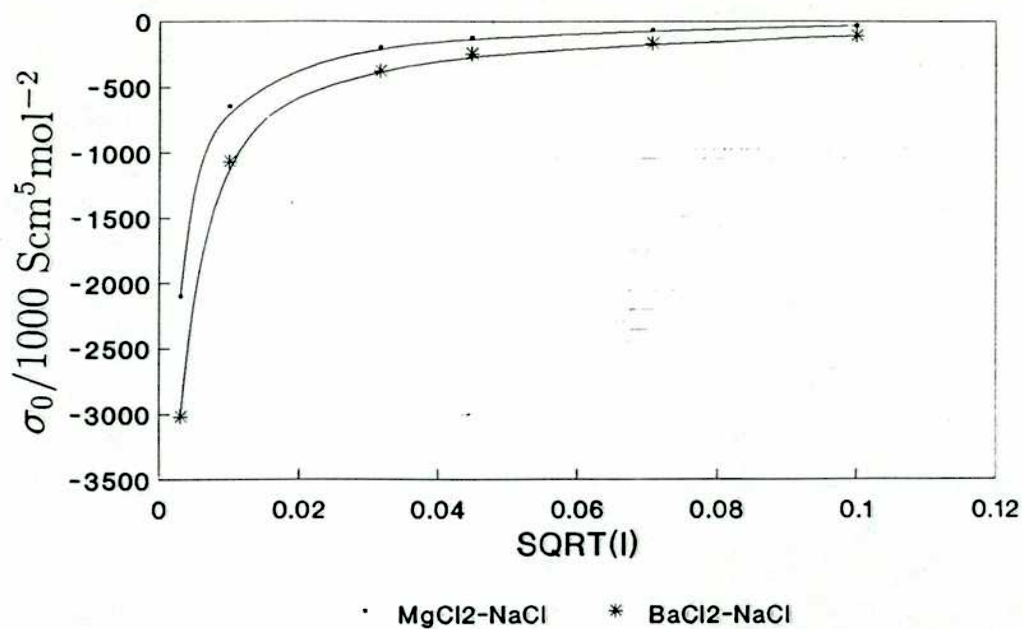


Figura 8.2: Valores de σ_0 vs raíz de fuerza iónica, para los dos sistemas estudiados

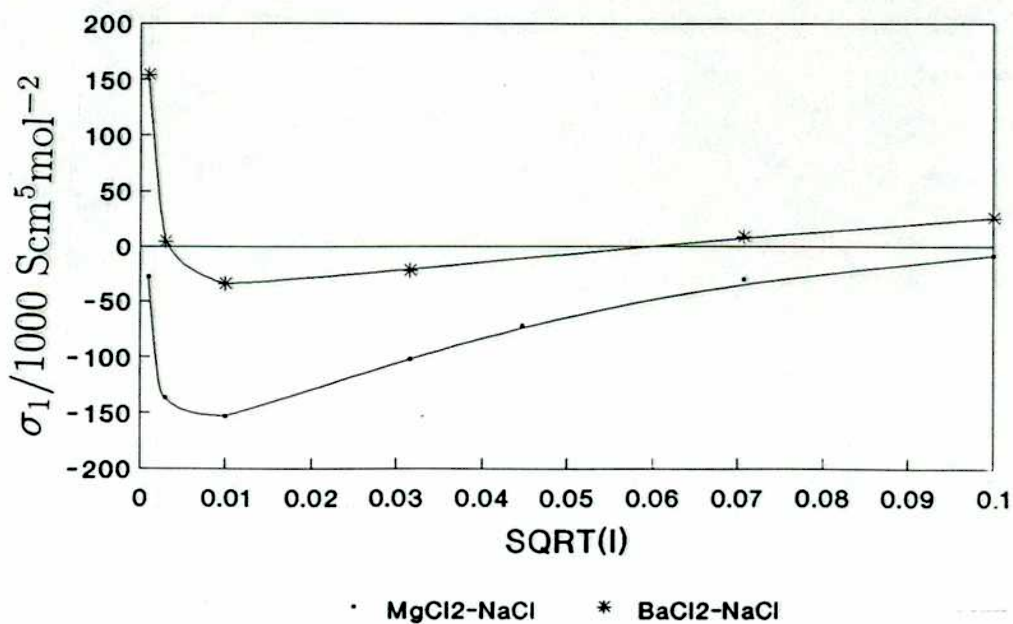


Figura 8.3: Valores de σ_1 vs raíz de fuerza iónica, para los dos sistemas estudiados

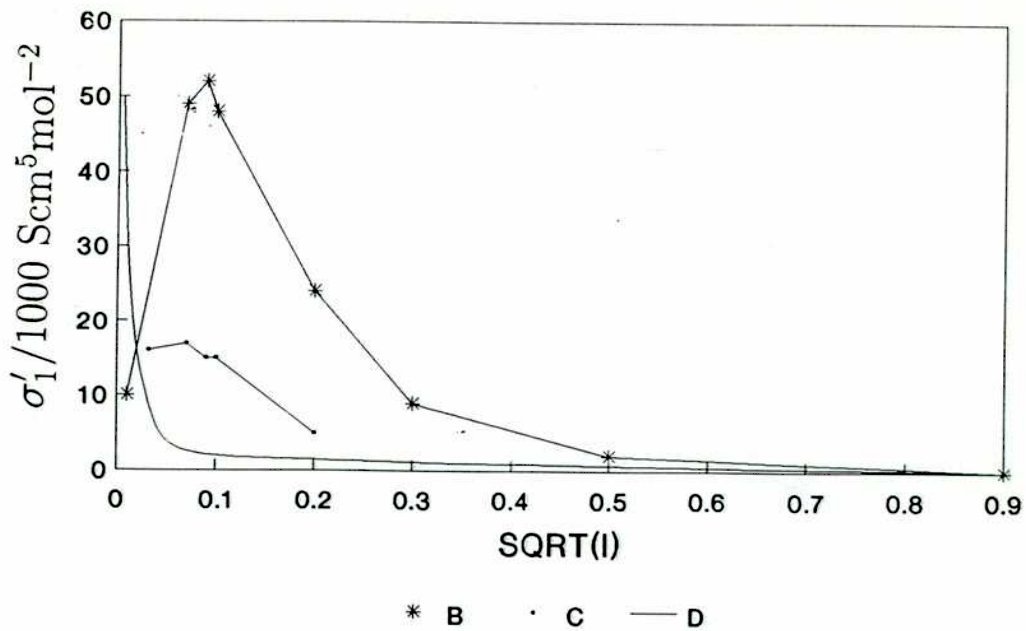


Figura 8.4: Valores de σ_1' vs raíz de fuerza iónica, calculados por Zhong y Friedman mediante un modelo para soluciones acuosas de LiCl y MnCl₂

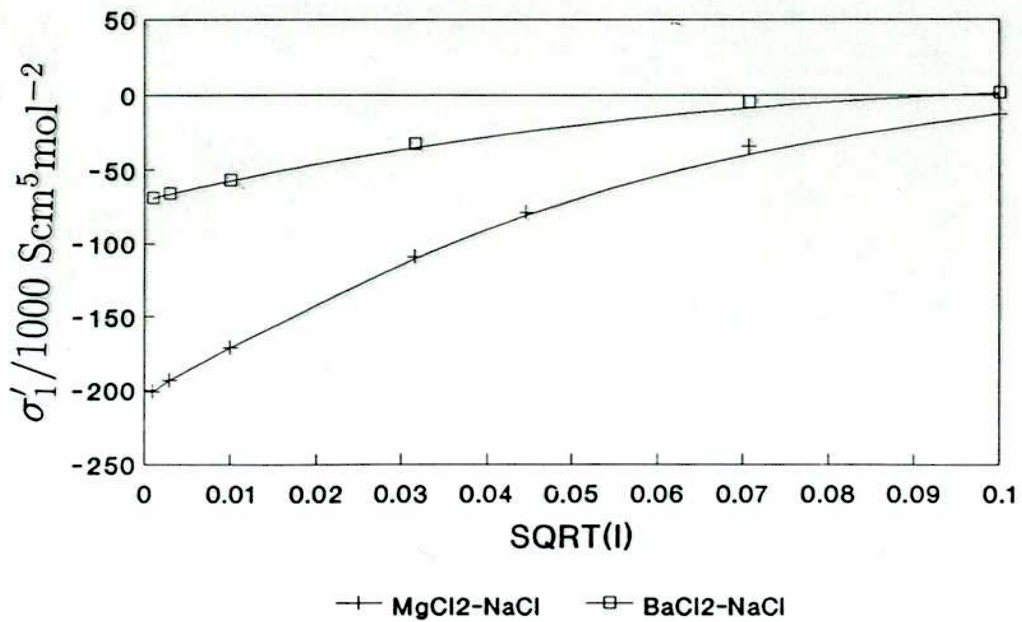


Figura 8.5: Valores de σ_1' vs raíz de fuerza iónica, para los dos sistemas estudiados

σ_1' vs raíz de fuerza iónica, para los

Tabla 8.3: Valores de σ_0 y σ_1 para los sistemas estudiados

1000 $I / \text{mol dm}^{-3}$	100 $I^{1/2}$	MgCl ₂ – NaCl		BaCl ₂ – NaCl	
		σ_0	σ_1	σ_0	σ_1
0,001	0,100	-6400	-30	-8900	154
0,010	0,316	-2100	-140	-3020	5
0,100	1,000	-650	-150	-1060	-34
1,000	3,16	-200	-100	-380	-23
2,000	4,46	-125	-70		-
5,000	7,07	-70	-30	-172	9
10,00	10,0-	-35	-9	-110	26

nombrada D muestra la contribución de los términos de ley límite a σ_1 . Las curvas B y C son predicciones de σ'_1 para el mismo sistema incrementando en 0,1 kT el parámetro de interacción de gurney del modelo [108].

Los valores experimentales $\sigma'_1(I)$ de este trabajo difieren en forma muy marcada frente a las predicciones del modelo empleado por Friedman como se observa en el gráfico de la figura 8.5.

Las principales diferencias halladas entre ambos gráficos son el valor del signo de σ'_1 y la ausencia del efecto Cassel Wood en conductividad. Esto puede observarse en la figura 8.5 donde σ'_1 no presenta extremos en el ámbito de concentración estudiado.

La interpolación de los valores experimentales de conductividad eléctrica se basa en una ecuación de modelo restringido primitivo donde se considera únicamente la contribución de especies formadas por asociación iónica del tipo MX^+ . Estas aproximaciones son muy razonables para los sistemas estudiados pues se hallan levemente asociados y mediante una adecuada elección del parámetro d la descripción de los datos experimentales es muy buena.

El modelo propuesto por Friedman considera la contribución de todas especies iónicas en la solución, pero los valores de σ'_1 hallados por él dependen en forma muy fuerte de los parámetros de interacción entre los iones y hacen dudar de la capacidad

de esta descripción para predecir el efecto estudiado. Por otro lado a fuerza iónica 0,001 molar los valores experimentales de este trabajo muestran valores de σ'_1 muy distintos a los calculados mediante el modelo de Friedman.

2 Ecuaciones de Conductividad para Soluciones Diluidas

2.1 Introducción

La información experimental de mezclas diluidas a 25°C nos muestra que un modelo restringido es capaz de describir adecuadamente la conductividad eléctrica de soluciones acuosas de los electrolitos estudiados siempre que se emplee un valor adecuado de parámetro de máximo acercamiento \tilde{d} entre iones.

La capacidad predictiva de este tratamiento se reduce entonces a prever el valor correcto del parámetro d .

2.2 Mezclas de Electrolitos Simétricos

Como ejemplo de mezclas sencillas se estudió el sistema LiCl-KCl a 25°C en solución acuosa. Para este sistema existen medidas experimentales de los electrolitos puros y de algunas de sus mezclas a una fuerza iónica de 0,01 M [94]. Estos datos se deben a Gordon y colaboradores, quienes realizaron medidas de número de transporte y conductividad entre los años 1945 y 1947 para varias sales de metales alcalinos.

Las medidas de KCl de estos autores [62] correlacionan muy bien con medidas anteriores de Shedlovsky [61], datos que son considerados muy precisos. Sin embargo no ocurre lo mismo con los datos experimentales de LiCl en solución acuosa [109] donde el valor de conductividad a dilución infinita es 0,1 Scm²mol⁻¹ inferior al informado por otros autores [61,110].

La información disponible para el sistema mezcla es incompleta pues sólo existen datos a un único valor de fuerza iónica para varias composiciones de la mezcla. Lamentablemente, el hecho de trabajar con pocos puntos experimentales conduce a una incerteza alta en el valor de d ; pero al mismo tiempo la precisión de los mismos nos asegura que los valores estimados de los parámetros de máximo acercamiento entre

iones para las mezclas son correctos.

Los datos experimentales de conductividad eléctrica de mezclas de este sistema debidos a Krieger y colaboradores [110] presentan una dispersión experimental que impidió estimar los valores de d de las mezclas y debido a esto no fueron considerados en el análisis.

Los valores de conductividad de soluciones acuosas de LiCl debidos a Gordon [109] conducen a un valor de d anormalmente bajo que se atribuye a errores experimentales de estos autores. En la tabla 8.4 se observan los valores de d para LiCl obtenidos a partir de datos provenientes de varias fuentes. Para el análisis realizado, se emplearon los valores $\lambda^\infty(\text{Li}^+)$ y d provenientes de los trabajos de Shedlovsky [111]; este valor de máximo acercamiento entre iones es intermedio entre los datos de Gordon et al. y Krieger et al.

Tabla 8.4: *Análisis de datos experimentales de LiCl en solución acuosa a 25°C*

Ref.	$d(\text{nm})$	$\lambda^\infty(\text{Li}^+)$	$\sigma(\text{Scm}^2\text{mol}^{-1})$
Ecuación de Lee y Wheaton			
[109]	3,05	38,74	0,023
[110]	4,05	38,63	0,050
[111]	3,37	38,73	0,013
Ecuación de Quint y Viallard $J_2=0$			
[109]	3,05	38,72	0,023
[110]	3,50	38,63	0,050
[111]	3,20	38,72	0,013

En la figura 8.6 se informaron los valores de d calculados con los datos experimentales de Gordon, de Shedlovsky y las ecuaciones de conductividad de Lee y Wheaton y de Quint y Viallard.

En el caso de la ecuación de Quint y Viallard con el término $J_2=0$, los valores de distancia de máximo acercamiento entre iones de los electrolitos puros y sus mezclas se mostraron esencialmente invariantes mostrando diferencias que no superan el error experimental. El valor de d de LiCl coincidió con el valor de KCl y es menor que lo

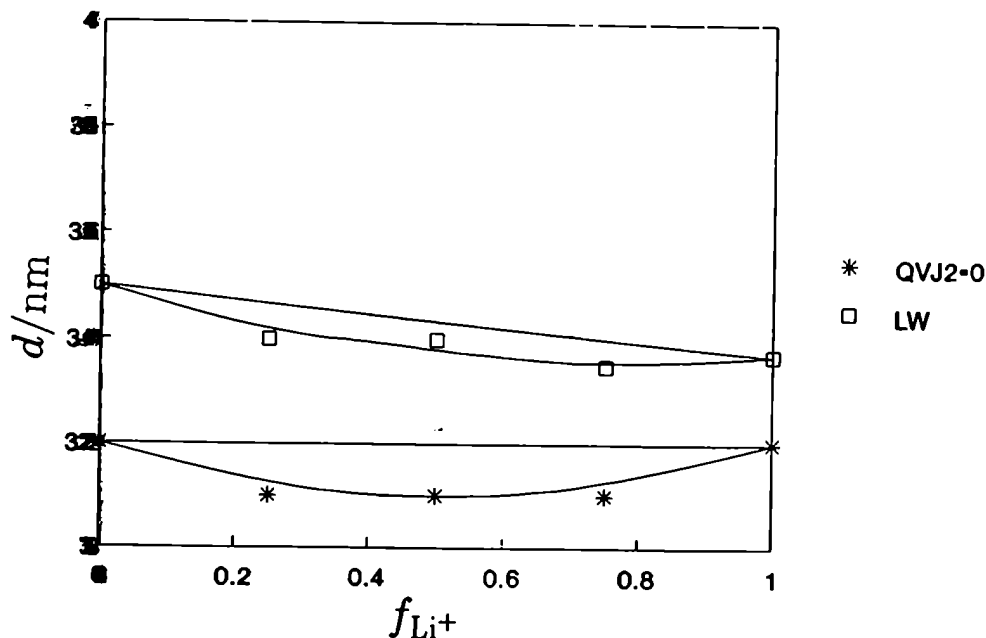


Figura 8.6: Valores de d para mezclas de LiCl-KCl en H_2O a $25^\circ C$

esperado.

En el caso de aplicar la ecuación de Lee y Wheaton a esta mezcla también se observó una marcada linealidad con la composición de los valores de parámetro de máximo acomodamiento de iones, pero el valor de d de LiCl es 0,1 nm menor que el correspondiente a KCl.

En todos los casos considerar dependencia lineal en la composición de la mezcla no implicó cometer un error mayor de 0,01% a una fuerza iónica cercana a 0,01 M.

La conclusión general, salvando el problema en el valor de d para LiCl, es que una estimación lineal del valor de d de una mezcla de electrolitos simétricos no se traduce en un error mayor que el experimental para soluciones de concentración menor que 0.01 M.

2.3 Mezclas de Electrolitos Simétricos y Asimétricos

Para el caso de electrolitos asimétricos y sus mezclas con electrolitos simétricos el comportamiento es diferente. Ya se mostró que los valores de d se distribuyen en

forma mucho más complicada en este caso y para MgCl_2 presentan un máximo en los valores de d calculados mediante la ecuación de Lee y Wheaton a un valor de composición próximo a $Y_{\text{NaCl}}=0,4$ (capítulo 5).

La elección de la escala de composición que se utilizó en el caso de mezclas de electrolitos simétricos no era crítica debido a que en este caso los valores de fracción equivalente, fracción de fuerza iónica y fracción molar de cationes, coinciden. Esto no ocurre en el caso de mezclas de electrolitos simétricos y asimétricos donde la escala de composición es capaz de cambiar fuertemente la forma de la curva d vs composición.

Una definición adecuada de la escala de composición permite, en el caso de BaCl_2 - NaCl , estimar en forma muy adecuada los valores de d de la ecuación de Quint y Viillard. En el caso de MgCl_2 - NaCl la presencia de un máximo en los valores de d en función de Y_{NaCl} dificulta la estimación. De todos modos, es posible una interpolación adecuada empleando una dependencia lineal para el caso de la ecuación de Quint y Viillard y el error cometido no supera en mucho la incerteza experimental.

En el caso de las mezclas del sistema NaCl - MgCl_2 empleando los valores de d calculados mediante la relación lineal de la figura 8.7 para calcular la conductividad eléctrica de las mezclas a una concentración $C = 0,006$ molar, se observaron valores de conductividad 0,2% inferiores a los experimentales. Estas diferencias son menores a menor concentración y en general para la ecuación de Quint y Viillard un valor de distancia de máximo acercamiento entre iones libres 0,05 nm menor se traduce en un valor de conductividad calculado 0,2% menor para una concentración del electrolito mezcla de $C = 0,006$ molar. En el caso de la ecuación de Lee y Wheaton esa misma diferencia en el parámetro de máximo acercamiento entre iones libres corresponde a una diferencia en conductividad menor que 0,1% a esa misma concentración.

La figura 8.7 nos muestra la distribución de los valores de d de las mezclas para los dos sistemas estudiados en capítulos anteriores, analizados mediante la ecuación de Quint y Viillard con $J_2 = 0$. Se observa una marcada linealidad que permite una estimación de los valores de d de Quint y Viillard a partir de la siguiente relación

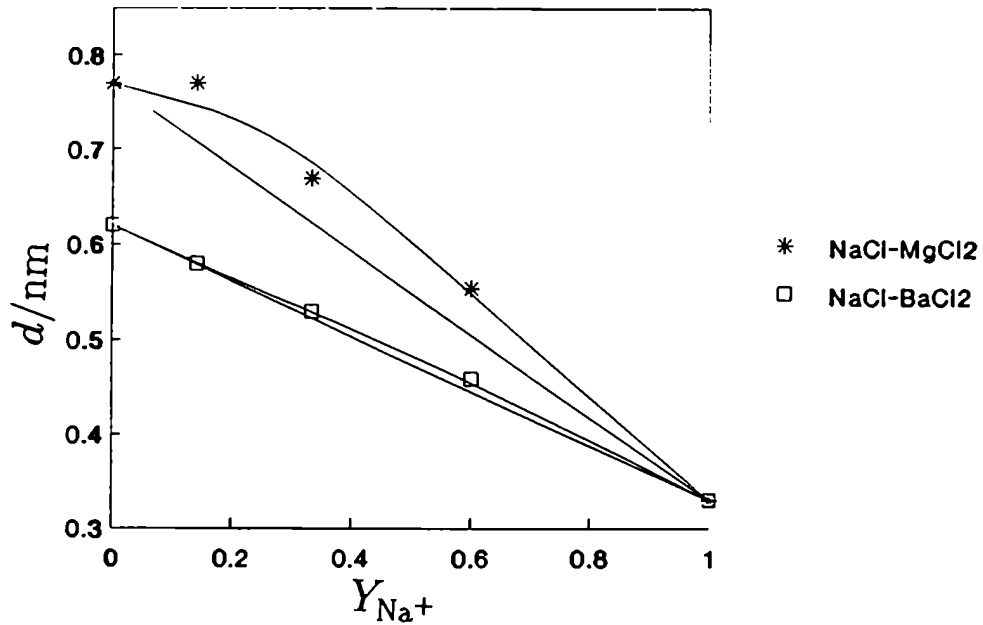


Figura 8.7: Valores de d para mezclas de $NaCl-MgCl_2$ y $NaCl-BaCl_2$ en H_2O a $25^\circ C$ empleando la ecuación de Quint y Viillard con $J_2=0$

Los valores de d son similares a los informados anteriormente para la ecuación de Quint y Viillard correspondiendo los distintos símbolos a los sistemas $NaCl-MgCl_2$ y $NaCl-BaCl_2$. La definición de la escala de composición empleada se encuentra en el texto

lineal:

$$d = d(XCl_2) - Y_{Na^+} \{d(XCl_2) - d(NaCl)\} \quad (8.17)$$

Donde la composición se define según:

$$Y_{Na^+} = \frac{c_{NaCl}}{c_{NaCl} + 4c_{XCl_2}} \quad (8.18)$$

También se obtuvieron buenos resultados empleando fracción de fuerza iónica (Y_{NaCl}), en lugar de Y_{Na^+} .

El caso de aplicar la ecuación de Lee y Wheaton los valores hallados no pudieron ser descritos mediante una funcionalidad sencilla como en el caso de la ecuación de Quint y Viillard.

2.4 Intervalo de Aplicación de los Tratamientos Teóricos

El principal problema que posee el tratamiento de Quint y Viillard es el menor ámbito de aplicación de esta ecuación. Esto se debe a que estos autores desechan términos del tipo $E^{3/2}$ en el desarrollo en potencias de la fuerza iónica. Esta aproximación es muy buena para el caso de electrolitos simétricos, pero en el capítulo 2 se mostró que este tipo de aproximación hace que las ecuaciones de conductividad desarrolladas en potencias de la fuerza iónica se aparten notablemente de la forma funcional correcta. De todos modos la potencialidad de la ecuación de Quint y Viillard es alta debido a que ésta permite estimar con cierta confianza los valores de los parámetros de máximo acercamiento entre iones de las mezclas a partir de los valores de d de los electrolitos puros que la componen.

La tabla 8.5 muestra el valor de fuerza iónica máximo en el cual es aplicable cada una de las ecuaciones de conductividad para distintos tipos de sistemas. En algunos casos el intervalo de fuerza iónica en que son aplicables las ecuaciones es mayor dependiendo en forma particular del sistema en cuestión y la ecuación empleada.

Tabla 8.5: *Ambito de aplicación de las ecuaciones de conductividad en solución acuosa a 25°C*

Sistema	I_{Mazima}	M_{Mazima}
Ecuación de Lee y Wheaton		
Simétrico 1:1	0,050	0,050
Simétrico 2:2	0,010	0,0025
Asimétrico 2:1	0,030	0,010
Ecuación de Quint y Viillard $J_2=0$		
Simétrico 1:1	0,030	0,030
Simétrico 2:2	0,006	0,002
Asimétrico 2:1	0,0075	0,0025
Ecuación de Fuoss-Hsia y Fernández Prini		
Simétrico 1:1	0,050	0,050
Simétrico 2:2	0,010	0,0025

Lee y Wheaton [67] consideran válida la ecuación de conductividad por ellos propuesta hasta un valor de parámetro de plasma $\epsilon^* \kappa = \frac{2\pi^{1/2}|z_1 z_2|e^3}{\epsilon k T^{3/2}} \left(\frac{z_1^2 c_1 + z_2^2 c_2}{1000}\right)^{1/2}$ del orden de 0,8 unidades. Este ámbito de aplicación surge de las aproximaciones realizadas en el desarrollo teórico pero el intervalo útil en general es menor.

El intervalo de concentración en que cada ecuación es válida se determinó mediante ajuste de parámetros a partir de los datos experimentales, para distintos valores de concentración máxima de los datos experimentales involucrados. Se observó que los parámetros obtenidos por ajuste son esencialmente constantes hasta un cierto valor de concentración máxima a partir del cuál el introducir valores experimentales correspondientes a una concentración mayor genera un cambio significativo en los parámetros sin afectar mayormente el valor de dispersión estandar del ajuste de datos.

Existe la posibilidad de extender las estimaciones del valor máximo de concentración hasta donde son válidas las ecuaciones de conductividad a otros solventes y otras temperaturas a través de los valores de constante dieléctrica y temperatura (K) según:

$$I_{Maximo}(\epsilon, T) = \frac{(\epsilon T)^{3/2}}{3,4 \cdot 10^6} I_{Maximo}(78,46, 298 \text{ K}) \quad (8.19)$$

empleando los valores de la tabla 8.5. La citada expresión surge de la dependencia funcional que presenta el parámetro de plasma frente a las propiedades de solvente [67].

2.5 Constante de Asociación de Electrolitos Asimétricos

Empleando la expresión de Bjerrum es posible estimar la distancia de aproximación entre catión y anión para formar el par iónico, esta distancia la llamamos a y se calcula a partir de:

$$K_A = \frac{4\pi N}{1000} \int_a^d r^2 \exp\left(\frac{2q}{r}\right) dr \quad (8.20)$$

Los valores obtenidos de este modo se informan en la tabla 8.6. Analizando los valores de a calculados mediante la ecuación de Quint y Viillard junto con los datos

Tabla 8.6: *Valores de tamaño de par asociado*

Sistema	Ecuación	K_A	d	a
		dm ³ /mol	nm	nm
BaCl ₂	LW	7,21	0,53	0,345
	QV $J_2 = 0$	6,72	0,62	0,43
MgCl ₂	LW	7,33	0,475	0,315
	QV $J_2 = 0$	5,58	0,61	0,45

Los valores de K_A y d se obtuvieron en el capítulo 4 donde se halla el análisis detallado de los datos experimentales de conductividad de estos sistemas determinados en este trabajo

de radios cristalográficos de los pares iónicos (0,316 nm para BaCl⁺ y 0,246 nm para MgCl⁺) [6] se concluye que los pares iónicos formados por asociación contienen una molécula de agua en su estructura. Los valores de distancia de máximo acercamiento entre iones para la ecuación de Lee y Wheaton nos llevan a valores de a mas pequeños pero mayores que los radios cristalográficos de los pares iónicos.

3 Estudio a Alta Temperatura

3.1 Constante de Asociación a Alta Temperatura

El objetivo del proyecto de conductividad a alta temperatura fue el desarrollo de un sistema de medida que permitiera realizar estudios de propiedades de transporte a alta temperatura. El equipo experimental descrito en el capítulo 6 mostró ser una poderosa herramienta para realizar estudios sistemáticos a temperaturas de hasta 200°C.

El estudio realizado sobre el sistema NaOH es una muestra de la información accesible a través de medidas de conductividad eléctrica.

Tabla 8.7: Valores de constante de asociación como función de la temperatura

Electrolito	75°C	100°C	150°C	200°C
NaOH	0,13	1,39	1,93	4,2
Ba(OH) ₂	15,6	26,7	58,8	

Los valores de constante de asociación medidos para los dos sistemas estudiados se informan en la tabla 8.7. Estos datos de constante de asociación están relacionados con la temperatura a través del ΔH de formación del par asociado según:

$$\frac{\partial \ln K_A}{\partial T^{-1}} = \frac{\Delta H}{R} \quad (8.21)$$

Los valores de ΔH obtenidos a través de la gráfica de $\ln K_A$ vs $1/T$ en la figura 8.8 fueron -21,5 kJ/mol para Ba(OH)₂ y -16,2 kJ/mol para NaOH.

La tabla 8.8 muestra los valores de distancia de contacto entre los iones de par asociado calculados a través de la ecuación de Bjerrum, ecuación 8.20. Los valores de distancia de contacto a obtenidos para el caso de NaOH a partir de 100°C son prácticamente independientes de la temperatura. No se observa lo mismo para el caso de Ba(OH)₂ donde el parámetro a varía fuertemente con la temperatura.

Tabla 8.8: Valores de tamaño del par asociado según la ecuación de Bjerrum

	NaOH	Ba(OH) ₂
T	a	a
(°C)	nm	nm
75	0,373	0,379
100	0,261	0,307
150	0,289	0,263
200	0,260	

A partir de la expresión de Bjerrum se puede estimar la dependencia en temperatura de la constante de asociación suponiendo que el valor de distancia de contacto entre iones es independiente de la temperatura. Los valores de K_A calculados de este modo corresponden a un valor de ΔH para NaOH entre 100 y 200°C de -16,4 kJ/mol. De este modo el acuerdo entre la predicción de la ecuación de Bjerrum y los datos experimentales para NaOH es muy bueno.

Para el caso de Ba(OH)₂ considerar que a no es función de la temperatura implica diferencias grandes en los valores de K_A calculados con la ecuación 8.20 y los valores de K_A así calculados corresponden a un valor de ΔH de -11,6 kJ/mol. Un análisis similar de valores experimentales de constante de asociación de Ca(OH)₂ [112] en solución acuosa entre 0 y 40°C mostró un valor de ΔH de -15,1 kcal/mol

De este modo los valores de ΔH de electrolitos asimétricos calculados mediante la expresión de Bjerrum son menores que los observados experimentalmente.

3.2 Mezclas de Electrolitos a Alta Temperatura

La tabla 8.9 muestra los valores de parámetro de máximo acercamiento entre iones libres calculados a partir de la ecuación de Lee y Wheaton para los datos de conductividad de alta temperatura informados en el capítulo 7.

Los parámetros de máximo acercamiento entre iones para los electrolitos puros corresponden a los parámetros de Bjerrum y se emplearon para ajustar los valores de

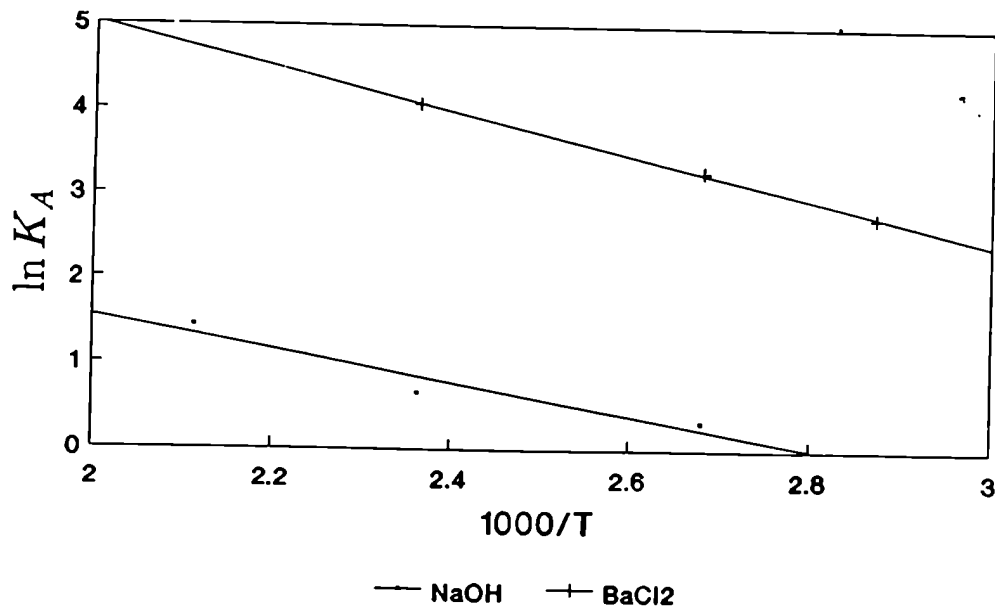


Figura 8.8: Valores de $\ln K$ obtenidos a partir de medidas de conductividad eléctrica como función de $1/T$

Λ^∞ y K_A utilizados para calcular los valores de conductividad eléctrica de la mezcla.

Se observa que los parámetros d de la mezcla estudiada a 75 y 100°C son menores que los valores calculados mediante una relación lineal entre los parámetros de máximo acercamiento entre iones de los electrolitos puros. Es tendencia es contraria a la observada en mezclas de cloruros a baja temperatura y cambia drásticamente a 150°C mostrando un valor de distancia de máximo acercamiento entre iones muy superior a la relación lineal.

Tabla 8.9: Valores de d para mezclas a alta temperatura

T (°C)	d/nm			$\sigma\%$
	$f_{\text{NaOH}} = 0,0$	$f_{\text{NaOH}} = 0,5$	$f_{\text{NaOH}} = 1,0$	
75	0,770	0,43	0,385	0,4
100	0,808	0,45	0,404	0,4
150	0.898	1,50	0,449	0,4

Los valores hallados para d en función de la temperatura aumentan al aumentar la temperatura como es de esperar a partir del comportamiento del parámetro de Bjerrum, pero el valor correspondiente a 150°C supera el valor esperado.

La incerteza de los valores de d calculados a partir de los datos de conductividad de alta temperatura es mucho mayor que en el caso de temperaturas bajas donde la dispersión en los valores de conductividad de las mezclas era menor que 0,02%. En este caso el ajuste de d no permite describir las mezclas mejor que 0,4%, error que supera el error experimental de los ajustes de los electrolitos puros (0,1%).

3.3 Coeficiente de Fricción de Na^+ a Alta Temperatura

La posibilidad de estimar los valores de conductividad a dilución infinita del ion hidroxilo permitieron acceder a las movilidades de Na^+ y, a través de ella, a los coeficientes de fricción de este ion hasta 200°C.

Empleando los datos de la tabla 7.7 y la definición de coeficiente de fricción del capítulo 1 (ecuación 1.12) se calcularon los coeficientes de fricción del ion sodio entre 100 y 200°C. Los valores calculados se ilustran en la figura 8.9 junto con los valores estimados mediante la ecuación de Hubbard y Onsager en el Capítulo 1.

Todos los datos empleados se refieren a densidades de líquido y en estas condiciones se concluye que la discrepancia entre teoría y experimento es atribuible a la estructura del solvente de modo que al aumentar la temperatura esta estructura relaja y el solvente se muestra más razonable en la aproximación de medio continuo.

Al no disponer de datos tiempo de relajación y constante dieléctrica de alta frecuencia de agua a temperaturas mayores de 75°C no es posible realizar una interpretación de los datos experimentales entre 400 y 600°C obtenidos por Marshall y su grupo que fueron descritos en el capítulo 1. A pesar de esto es predecible que en estas extremas condiciones la teoría de fricción dieléctrica reproduzca el comportamiento de los datos experimentales, de modo que el comportamiento observado es reflejo de los valores de tiempo de relajación, constante dieléctrica y viscosidad del solvente en esas condiciones de temperatura y presión.

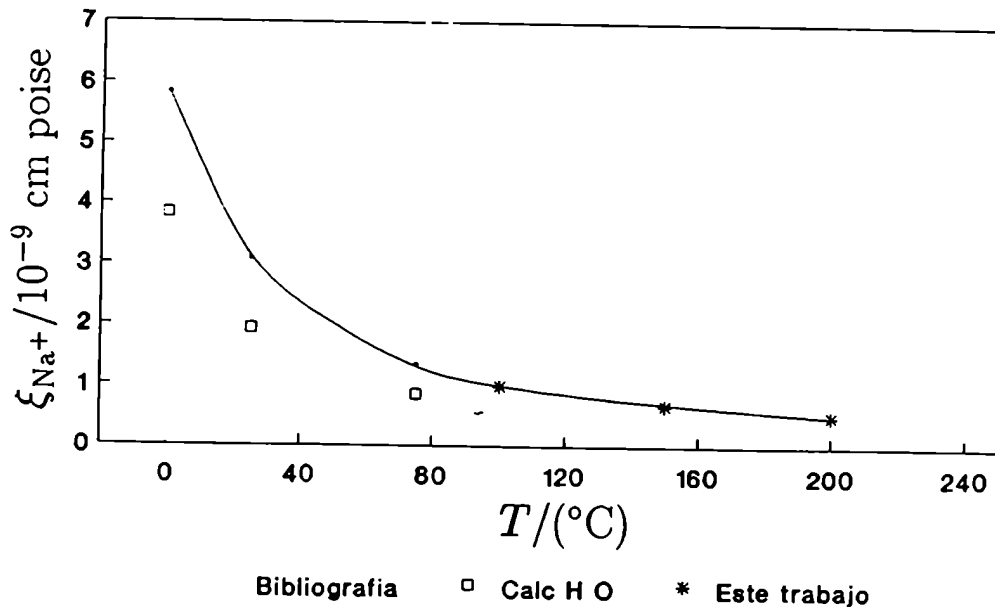


Figura 8.9: Coeficiente de fricción del ion sodio a varias temperaturas

4 Conclusiones Finales

La información experimental de los sistemas estudiados a $25^{\circ}C$ permitió contrastar los tratamientos teóricos para conductividad eléctrica de mezclas de electrolitos.

La descripción propuesta por Friedman permitió una buena descripción de los sistemas estudiados en un amplio ámbito de concentración. En soluciones diluidas no fue necesario considerar la contribución de coeficientes de mezcla superiores a $\sigma_1(I)$ al aplicar la ecuación 8.4, pero a concentraciones mayores ($I > 1M$) σ_2 presenta una contribución importante. Para el caso de soluciones diluidas y concentradas de $NaCl-MgCl_2$ se observó que $\Delta_m\sigma/I$ es menor que 0,1% en todo el ámbito estudiado.

La discrepancia entre los resultados del modelo empleado por Friedman y los datos experimentales de este trabajo en la presencia del efecto de Cassel-Wood en conductividad de mezclas de electrolitos simétricos y asimétricos se atribuyó a limitaciones del modelo que emplea Friedman para describir las interacciones entre los iones del electrolito.

Los tratamientos basados en ecuaciones de conductividad se mostraron como la forma más precisa de calcular la conductividad de las mezclas a partir de la conductividad de los electrolitos puros. Las ecuaciones de Quint y Viallard y Lee y Wheaton permitieron obtener información de conductividad a dilución infinita de las soluciones diluidas de electrolitos estudiadas junto con K_A y distancia de máximo acercamiento entre iones de las mezclas y electrolitos puros.

La principal limitación del tratamiento mediante ecuaciones de conductividad es el intervalo de concentración en que son válidas y esta limitación es más marcada en el caso de la ecuación de Quint y Viallard. La ecuación de Quint y Viallard presenta errores en el coeficiente J_2 debido a las aproximaciones realizadas durante el desarrollo en serie y esta es la razón de la imposibilidad de interpretar la información experimental de electrolitos asimétricos mediante la ecuación completa.

Finalmente el estudio realizado a alta temperatura con el equipo descrito en el capítulo 6 permitió acceder a los valores de constante de asociación en función de la temperatura para los electrolitos estudiados entre 75 y 150°C.

Las mezclas estudiadas a alta temperatura permitieron estimar los valores de d de la mezcla para temperaturas entre 75 y 150°C mostrando un fuerte cambio en el valor de d que describe la mezcla entre 100 y 150°C.

Apéndice A

Desarrollo de la ecuación de Lee y Wheaton

1 Introducción

Las presentes ecuaciones surgen del análisis de la ecuación de Lee y Weathon [21] para el modelo "New Model", al desarrollarlas en serie de potencias de la fuerza iónica y logaritmo natural de fuerza iónica.

La forma elegida para la expansión es la siguiente:

$$\lambda_j = \lambda_j^\infty - S_j^M I^{1/2} + E_j^M I \ln I + J_{1,j}^M I - J_{2,j}^M I^{3/2} + E_j^{3/2,M} I^{3/2} \ln I + J_{3,j}^M I^2 + \dots \quad (\text{A.1})$$

donde la expresión de los coeficientes de la ecuación es:

$$S_j^M = \lambda_j^\infty \alpha_j^M - \beta_j^M \quad (\text{A.2})$$

$$E_j^M = \lambda_j^\infty E_{1,j}^M - E_{2,j}^M \quad (\text{A.3})$$

$$J_{1,j}^M = \lambda_j^\infty \sigma_{1,j}^M + \sigma_{2,j}^M \quad (\text{A.4})$$

$$J_{2,j}^M = \lambda_j^\infty \sigma_{3,j}^M + \sigma_{4,j}^M \quad (\text{A.5})$$

$$E_{2,j}^{3/2,M} = \lambda_j^\infty E_{1,j}^{3/2,M} + E_{2,j}^{3/2,M} \quad (\text{A.6})$$

$$J_{3,j}^M = \lambda_j^\infty \sigma_{5,j}^M + \sigma_{6,j}^M \quad (\text{A.7})$$

El desarrollo realizado se basa en las ecuaciones originales de los autores y una expansión de la función $Tr(x)$ definida según:

$$Tr\{x\} = -\Gamma - \ln x + [1 - \Gamma]x + \left[\frac{3 - 2\Gamma}{4}\right]x^2 - x \ln x - \frac{x^2}{2} \ln x \quad (\text{A.8})$$

los términos de potencias superiores de $x \ln x$ usualmente se desechan pero aquí se tratarán con el fin de evaluar su contribución.

2 Términos de Ley Límite: α_j^M y β_j^M

El presente coeficiente coincide con el hallado por Onsager Kim en 1957. Los valores de ley límite para mezclas son también exactamente iguales a los hallados por Quint y Viallard. No puede decirse lo mismo respecto a los trabajos de Friedman empleando un método totalmente distinto de integrales de Clusters. La forma funcional empleada por Friedman no permite una comparación clara, pero numéricamente se encuentra que para parámetros usuales de transporte la diferencia hallada entre la ecuación de Onsager Kim y los valores de Friedman no es relevante [113].

$$\alpha_j^M = -\frac{\kappa db' z_j}{3I^{1/2}} \sum_{p=2}^{\infty} \frac{\chi_j^p}{(1 + q_p^{1/2})} \sum_{\nu=1}^{\infty} t_\nu \chi_\nu^p \sum_{i=1}^{\infty} \mu_i \frac{(z_i \omega_i - z_\nu \omega_\nu)}{(\omega_i + \omega_\nu)} \quad (\text{A.9})$$

$$\beta_j^M = \frac{\kappa F \epsilon |z_j|}{6\pi\eta C I^{1/2}} \quad (\text{A.10})$$

3 Términos $E_{1,j}^M$ y $E_{2,j}^M$

Estos coeficientes coinciden con los hallados por Chen[15] para mezclas.

$$E_{1,j}^M = \frac{\kappa^2 d^2 b'^2 z_j}{12I} \sum_{p=2}^{\infty} \chi_j^p \sum_{\nu=1}^{\infty} z_\nu t_\nu \chi_\nu^p \sum_{i=1}^{\infty} z_i \mu_i \frac{(z_i \omega_i - z_\nu \omega_\nu)}{(\omega_i + \omega_\nu)} \quad (\text{A.11})$$

Las discrepancias en el término siguiente se observan claramente en el caso simétrico donde el valor de E_2 presente un factor dos en las ecuaciones de Quint y Viillard y Chen. Trabajos de otros autores[12] muestran el mismo coeficiente aquí hallado.

$$E_{2,j}^M = \frac{\kappa^2 db' Fez_j |z_j|}{24\pi\eta CI} \left(\sum_{i=1}^s z_i \mu_i - \frac{1}{2} \sum_{p=2}^s \chi_j^p (q_p - 1) (t_\sigma \chi_\sigma^p z_\sigma) \right) \quad (\text{A.12})$$

4 Término $J_{1,j}^M$

Los siguiente coeficientes no se ven afectados por la inclusión de término superiores en el desarrollo de $Tr(x)$ y las diferencias observadas frente a los resultados de Quint y Viillard se deben a las condiciones de contorno empleadas y las aproximaciones realizadas en el modelo, así como el arrastre de la diferencia en el término E .

$$\begin{aligned} \sigma_{1,j}^M = & -\frac{\kappa^2 d^2 b' z_j}{6I} \sum_{p=2}^s \chi_j^p \sum_{\nu=1}^s t_\nu \chi_\nu^p \sum_{i=1}^s \mu_i \frac{(z_i \omega_i - z_\nu \omega_\nu)}{(\omega_i + \omega_\nu)} - \frac{\kappa^2 d^2 b'^2 z_j \Omega^2}{24I} \sum_{p=2}^s \chi_j^p \\ & \left[\frac{4}{(1-q_p)} \ln \left(\frac{3}{(2+q_p^{1/2})} \right) + \frac{2(1+q_p^{1/2})}{3(2+q_p^{1/2})} \right] \sum_{\nu=1}^s t_\nu \chi_\nu^p \sum_{i=1}^s \mu_i \frac{(z_i \omega_i - z_\nu \omega_\nu)}{(\omega_i + \omega_\nu)} \\ & + \frac{\kappa^2 d^2 b'^2 z_j}{12I} \sum_{p=2}^s \chi_j^p \sigma_{1,1}(q_p, \kappa, I) \sum_{\nu=1}^s z_\nu t_\nu \chi_\nu^p \sum_{i=1}^s z_i \mu_i \frac{(z_i \omega_i - z_\nu \omega_\nu)}{(\omega_i + \omega_\nu)} \\ & + \frac{\kappa^2 d^2 b'^2 z_j \Omega}{6I} \sum_{p=2}^s \frac{\chi_j^p}{(1-q_p)} \ln \left(\frac{3}{(2+q_p^{1/2})} \right) \sum_{\nu=1}^s t_\nu \chi_\nu^p \sum_{i=1}^s (z_i + z_\nu) \mu_i \frac{(z_i \omega_i - z_\nu \omega_\nu)}{(\omega_i + \omega_\nu)} \\ & + \frac{\kappa^2 d^2 b'^2 z_j}{12I} \sum_{p=2}^s \chi_j^p \sum_{\nu=1}^s z_\nu t_\nu \chi_\nu^p \sum_{i=1}^s \frac{z_i \mu_i}{(\omega_i + \omega_\nu)} \sum_{l=2}^s (t_\sigma \chi_\sigma^l z_\sigma) (\omega_i \chi_\nu^l - \omega_\nu \chi_i^l) \sigma_{1,2}(q_p, q_l) \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

$$\sigma_{1,1}(q_p, \kappa, I) = -0.25 + \Gamma - \frac{q_p^{1/2}}{2} + \frac{1}{2q_p^{1/2}} + \ln(2 + q_p^{1/2}) - \frac{q_p}{2} \ln q_p^{1/2} + \ln\left(\frac{\kappa d}{I^{1/2}}\right)$$

$$\sigma_{1,2}(q_p, q_l) = \frac{(-q_l^{1/2} - q_p + q_l + q_l^{1/2} q_p)}{q_l^{1/2} q_p^{1/2}} + \frac{(1 - q_p^2)}{q_p} \ln(1 + q_p^{1/2})$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{(q_i^2 - q_p^2)}{q_l q_p} \ln(q_p^{1/2} + q_l^{1/2}) - \frac{(q_p^2 - q_l q_p^2 - q_i^2)}{q_l q_p} \ln q_p^{1/2} \\
\sigma_{2,j}^M &= \frac{\kappa^2 d F e |z_j|}{6\pi\eta C I} + \frac{\kappa^2 d F e |z_j|}{6\pi\eta C I} \sum_{p=2}^s \chi_j^p (t_\sigma \chi_\sigma^p z_\sigma) \sigma_{2,1}(q_p, \kappa, I) \\
& - \frac{\kappa^2 d b' F e |z_j| z_j \omega_j}{18\pi\eta C I} \sum_{p=2}^s \frac{\chi_j^p}{(1 - q_p^{1/2})} \sum_{\nu=1}^s t_\nu \chi_\nu^p \sum_{i=1}^s \mu_i \frac{(z_i - z_\nu)}{(\omega_i + \omega_\nu)} \\
& - \frac{\kappa^2 d b' F e |z_j| z_j \Omega}{12\pi\eta C I} \left[\Gamma + \ln 3 + \ln \left(\frac{\kappa d}{I^{1/2}} \right) \right] - \frac{\kappa^2 d b' F e |z_j| \Omega^2}{72\pi\eta C I} \\
& + \frac{\kappa^2 d F e |z_j|}{36\pi\eta C I} \sum_{i=1}^s z_i \mu_i \frac{(z_i \omega_i - z_j \omega_j)}{z_i (\omega_i + \omega_j)} \tag{A.14}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sigma_{2,1}(q_p, \kappa, I) &= \frac{(-q_l^{1/2} - q_p + q_l + q_l^{1/2} q_p)}{q_l^{1/2} q_p^{1/2}} + \frac{(1 - q_p^2)}{q_p} \ln(1 + q_p^{1/2}) \\
& - \frac{(q_i^2 - q_p^2)}{q_l q_p} \ln(q_p^{1/2} + q_l^{1/2}) - \frac{(q_p^2 - q_l q_p^2 - q_i^2)}{q_l q_p} \ln q_p^{1/2}
\end{aligned}$$

5 Término $J_{2,j}^M$

Las diferencias en los términos siguientes son fundamentales. La ecuación de Quint y Viallard desecha las contribuciones a este término de los términos en $\ln I$ eso genera una gran diferencia en las expresiones de $\sigma_{3,1}$ y $\sigma_{4,1}$

$$\begin{aligned}
\sigma_{3,j}^M &= -\frac{\kappa^3 d^3 b' z_j}{6I^{3/2}} \sum_{p=2}^s \frac{\chi_j^p}{(1 + q_p^{1/2})} \sum_{\nu=1}^s t_\nu \chi_\nu^p \sum_{i=1}^s \mu_i \frac{(z_i \omega_i - z_\nu \omega_\nu)}{(\omega_i + \omega_\nu)} \\
& - \frac{\kappa^3 d^3 b'^2 z_j \Omega^2}{24I^{3/2}} \sum_{p=2}^s \chi_j^p (2 + q_p^{1/2}) \left[\frac{4}{(1 - q_p)} \ln \left(\frac{3}{(2 + q_p^{1/2})} \right) + \frac{2(1 + q_p^{1/2})}{3(2 + q_p^{1/2})} \right] \\
& \sum_{\nu=1}^s t_\nu \chi_\nu^p \sum_{i=1}^s \mu_i z_i \frac{(z_i \omega_i - z_\nu \omega_\nu)}{(\omega_i + \omega_\nu)} + \frac{\kappa^3 d^3 b'^2 z_j}{3I^{3/2}} \sum_{p=2}^s \chi_j^p \sum_{\nu=1}^s z_\nu t_\nu \chi_\nu^p \sum_{i=1}^s \mu_i \frac{(z_i \omega_i - z_\nu \omega_\nu)}{(\omega_i + \omega_\nu)} \\
& + \frac{\kappa^3 d^3 b'^2 z_j \Omega}{6I^{3/2}} \sum_{p=2}^s \chi_j^p \frac{(2 + q_p^{1/2})}{(1 - q_p)} \ln \left(\frac{3}{(2 + q_p^{1/2})} \right) \sum_{\nu=1}^s t_\nu \chi_\nu^p \sum_{i=1}^s (z_i + z_\nu) \mu_i \frac{(z_i \omega_i - z_\nu \omega_\nu)}{(\omega_i + \omega_\nu)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{\kappa^3 d^3 b'^2 z_j}{12 I^{3/2}} \sum_{p=2}^s \chi_j^p \sum_{\nu=1}^s z_\nu t_\nu \chi_\nu^p \sum_{i=1}^s \frac{z_i \mu_i}{(\omega_i + \omega_\nu)} \sum_{l=2}^s (t_\sigma \chi_\sigma^l z_\sigma) (\omega_i \chi_\nu^l - \omega_\nu \chi_i^l) \sigma_{3,1}(q_p, q_l, \kappa, I) \\
& -\frac{\kappa^3 d^3 b'^3 z_j}{18 I^{3/2}} \sum_{p=2}^s \chi_j^p (3 + q_p^{1/2}) \sum_{\nu=1}^s z_\nu^2 t_\nu \chi_\nu^p \sum_{i=1}^s z_i^2 \mu_i \frac{(z_i \omega_i - z_\nu \omega_\nu)}{(\omega_i + \omega_\nu)} \\
& \left[\Gamma + \ln(3 + q_p^{1/2}) + \ln\left(\frac{\kappa d}{I^{1/2}}\right) \right] \tag{A.15}
\end{aligned}$$

Donde este último término no contribuye con la aproximación $c_7 = 0$

$$\begin{aligned}
\sigma_{3,1}(q_p, q_l, \kappa, I) &= 0.75 - \frac{3q_l^{1/2}}{3} - \Gamma\left(\frac{q_l^{3/2}}{q_p} - \frac{q_l^{3/2}}{q_p}\right) + \frac{(1 - q_p^2)}{q_p} \ln(1 + q_p^{1/2}) \\
& - \left(\frac{q_l^{3/2}}{q_p} - \frac{q_l^{3/2}}{q_p}\right) \ln(q_p^{1/2}) - \left(\frac{q_l^{3/2}}{q_p} - \frac{q_l^{3/2}}{q_p}\right) \ln\left(\frac{\kappa d}{I^{1/2}}\right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sigma_{4,j}^M &= \frac{\kappa^3 d^2 F e |z_j|}{6 \pi \eta C I^{3/2}} - \frac{\kappa^3 d^2 b' F e |z_j| z_j}{12 \pi \eta C I^{3/2}} \sum_{p=2}^s \chi_j^p (t_\sigma \chi_\sigma^p z_\sigma) \sigma_{4,1}(q_p) \\
& - \frac{\kappa^3 d^2 b' F e |z_j| z_j \omega_j}{36 \pi \eta C I^{3/2}} \sum_{p=2}^s \chi_j^p \frac{(3 + q_p^{1/2})}{(1 + q_p^{1/2})} \sum_{\nu=1}^s t_\nu \chi_\nu^p \sum_{i=1}^s \mu_i \frac{(z_i - z_\nu)}{(\omega_i + \omega_\nu)} \\
& - \frac{\kappa^3 d b' F e |z_j| z_j \Omega}{6 \pi \eta C I^{3/2}} - \frac{\kappa^3 d^2 F e |z_j|}{36 \pi \eta C I^{3/2}} \sum_{i=1}^s \frac{\mu_i (z_i \omega_i - z_j \omega_j)}{z_i (\omega_i + \omega_j)} \\
& + \frac{\kappa^3 d^2 b'^2 F e |z_j| z_j^2 \Theta}{12 \pi \eta C I^{3/2}} \left[\Gamma + \ln(3) + \ln\left(\frac{\kappa d}{I^{1/2}}\right) \right] \tag{A.16}
\end{aligned}$$

Donde el último término no contribuye en la aproximación $V_j^{(2)} = 0$

$$\sigma_{4,1}(q_p) = -\frac{1}{6} - \frac{q_p}{6} + \frac{1}{2q_p^{1/2}} - \frac{3}{8}q_p^{3/2} + \frac{5}{24}q_p^{1/2} + \frac{(3 + q_p^{1/2})(1 - q_p)}{6q_p^{1/2}}$$

6 Término $E_j^{3/2M}$

La presencia de este término no fué considerada en los desarrollos en trabajos de otros autores. Su contribución en el caso de electrolitos simétricos no es relevante, pero para el caso de electrolitos asimétricos su importancia es clara y su inclusión es

responsable del menor ámbito de aplicación observado para la ecuación de Quint y Viallard.

$$E_{1,j}^{3/2M} = \frac{\kappa^3 d^3 b'^2 z_j}{24 I^{3/2}} \sum_{p=2}^s \chi_j^p \sum_{\nu=1}^s z_\nu t_\nu \chi_\nu^p \sum_{i=1}^s \frac{z_i \mu_i}{(\omega_i + \omega_\nu)} \sum_{l=2}^s (t_\sigma \chi_\sigma^l z_\sigma) (\omega_i \chi_p^l - \omega_\nu \chi_i^l) \\ \left(\frac{q_l}{q_p^{1/2}} - \frac{q_l^{3/2}}{q_p} \right) + \frac{\kappa^3 d^3 b'^3 z_j}{36 I^{3/2}} \sum_{p=2}^s \chi_j^p (3 + q_p^{1/2}) \sum_{\nu=1}^s z_\nu^2 t_\nu \chi_\nu^p \sum_{i=1}^s z_i^2 \mu_i \frac{(z_i \omega_i - z_\nu \omega_\nu)}{(\omega_i + \omega_\nu)} \quad (\text{A.17})$$

El último término no contribuye en $c_7 = 0$

$$E_{2,j}^{3/2M} = \frac{\kappa^3 d^2 b'^2 F e z_j^2 |z_j|}{24 \pi \eta C I^{3/2}} \Theta \quad (\text{A.18})$$

El término $E_{2,j}^{3/2M}$ vale cero en la aproximación $V_j^{(2)} = 0$

7 Término $J_{3,j}^M$

$$\sigma_{5,j}^M = -\frac{\kappa^4 d^4 b'}{6 I^2} \sum_{p=2}^s \chi_j^p \frac{(1 + q_p^{1/2} + q_p/2 - q_p^{3/2}/2)}{(1 + q_p^{1/2})} \sum_{\nu=1}^s t_\nu \chi_\nu^p \sum_{i=1}^s \mu_i \frac{(z_i \omega_i - z_\nu \omega_\nu)}{(\omega_i + \omega_\nu)} \\ - \frac{\kappa^4 d^4 b'^2 \Omega^2}{24 I^2} \sum_{p=2}^s \chi_j^p (3 + q_p/2 + 2q_p^{1/2}) \left[\frac{4}{(1 - q_p)} \ln \left(\frac{3}{(2 + q_p^{1/2})} \right) + \frac{2(1 + q_p^{1/2})}{3(2 + q_p^{1/2})} \right] \\ \sum_{\nu=1}^s t_\nu \chi_\nu^p \sum_{i=1}^s \mu_i \frac{(z_i \omega_i - z_\nu \omega_\nu)}{(\omega_i + \omega_\nu)} - \frac{\kappa^4 d^4 b'^2}{12 I^2} \sum_{p=2}^s \chi_j^p \sum_{\nu=1}^s z_\nu t_\nu \chi_\nu^p \sum_{i=1}^s \mu_i z_i \frac{(z_i \omega_i - z_\nu \omega_\nu)}{(\omega_i + \omega_\nu)} \sigma_{5,1}(q_p, \kappa) \\ + \frac{\kappa^4 d^4 b'^2 \Omega}{6 I^2} \sum_{p=2}^s \chi_j^p \frac{(3 + q_p/2 + 2q_p^{1/2})}{(1 - q_p)} \ln \left(\frac{3}{(2 + q_p^{1/2})} \right) \sum_{\nu=1}^s t_\nu \chi_\nu^p \sum_{i=1}^s (z_i + z_\nu) \mu_i \frac{(z_i \omega_i - z_\nu \omega_\nu)}{(\omega_i + \omega_\nu)} \\ - \frac{\kappa^4 d^4 b'^2}{12 I^2} \sum_{p=2}^s \chi_j^p \sum_{\nu=1}^s z_\nu t_\nu \chi_\nu^p \sum_{i=1}^s \frac{z_i \mu_i}{(\omega_i + \omega_\nu)} \sum_{l=2}^s (t_\sigma \chi_\sigma^l z_\sigma) (\omega_i \chi_\nu^l - \omega_\nu \chi_i^l) \sigma_{5,2}(q_p, q_l, \kappa) \\ - \frac{\kappa^4 d^4 b'^3}{18 I^2} \sum_{p=2}^s \chi_j^p (3 + q_p^{1/2})^2 \sum_{\nu=1}^s z_\nu^2 t_\nu \chi_\nu^p \sum_{i=1}^s z_i^2 \mu_i \frac{(z_i \omega_i - z_\nu \omega_\nu)}{(\omega_i + \omega_\nu)} \quad (\text{A.19})$$

Donde este último término no contribuye con la aproximación $c_7 = 0$

$$\sigma_{5,1}(q_p, \kappa) = -\frac{3}{4} - \frac{3}{2} \Gamma - 2 \ln(2 + q_p^{1/2}) + q_p - \frac{1}{2q_p^{1/2}} + \frac{(1 - q_p^2)}{2q_p} \ln(1 + q_p^{1/2}) + \frac{q_p}{2} \ln q_p^{1/2} - \frac{3}{2} \ln \kappa d$$

$$\begin{aligned}
\sigma_{5,2}(q_p, q_l, \kappa) &= 3 \frac{q_p^{3/2}}{q_l^{1/2}} - \frac{q_l}{2q_p^{1/2}} + \frac{q_l^{3/2}}{q_p^{1/2}} - \frac{q_l q_p^{1/2}}{2} - 1 + q_p^{1/2} q_l + \frac{1}{2q_p^{1/2} q_l^{1/2}} \\
&+ \frac{q_p^{1/2} q_l^{1/2}}{2} + \frac{1}{2q_l^{1/2}} + \frac{q_l}{2} - \frac{q_l^{1/2}}{2q_p^{1/2}} - q_p q_l^{1/2} - \frac{q_l^2}{4q_p} - \frac{3}{4q_p} - \frac{1}{2q_p^{1/2}} + \frac{3q_p}{4} \\
&+ \left(\frac{1}{2} + \frac{q_p}{2} - \frac{q_p q_l}{2} + \frac{q_l^2}{2q_p} - q_l^{1/2} q_p - \frac{q_l^{3/2}}{q_p^{1/2}} - \frac{q_p}{2q_l} + \frac{q_l}{2q_p} + \frac{q_l^{1/2}}{q_p^{1/2}} \right) \ln q_p^{1/2} \\
&+ \frac{(1 - q_p^2)}{q_p} \ln(1 + q_p^{1/2}) - \frac{(q_l^2 - q_p^2)}{2q_l q_p} \ln(q_l^2 + q_p^2) \\
&+ \Gamma \left(-\frac{2q_l}{q_p^{1/2}} + \frac{q_l^2}{2q_p} - \frac{q_l^{3/2}}{q_p^{1/2}} - \frac{1}{2q_p} - \frac{1}{2} - \frac{q_p}{2} \right) + \left(\frac{q_p^{3/2}}{q_l} - \frac{q_l^{3/2}}{q_p^{1/2}} + \frac{q_l^2}{2q_p} + \frac{1}{2} \right) \ln \kappa d
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sigma_{6,j}^M &= \frac{\kappa^4 d^3 Fe|z_j|}{6\pi\eta C I^2} + \frac{\kappa^4 d^3 b' Fe|z_j|z_j}{12\pi\eta C I^2} \sum_{p=2}^s \chi_j^p (t_\sigma \chi_\sigma^p z_\sigma) \sigma_{6,1}(q_p, \kappa) \\
&- \frac{\kappa^4 d^3 b' Fe|z_j|z_j \omega_j}{36\pi\eta C I^2} \sum_{p=2}^s \chi_j^p \frac{(2 + q_p^{1/2})}{(1 + q_p^{1/2})} \sum_{\nu=1}^s t_\nu \chi_\nu^p \sum_{i=1}^s \mu_i \frac{(z_i - z_\nu)}{(\omega_i + \omega_\nu)} \\
&+ \frac{\kappa^4 d^3 b' Fe|z_j|z_j \Omega}{12\pi\eta C I^2} (2 - 4\Gamma - 5 \ln 2 + \ln 3 - 4 \ln(\kappa d)) + \frac{\kappa^4 d^3 b' Fe|z_j| \Omega^2}{12\pi\eta C I^2} \frac{1}{6} \\
&+ \frac{\kappa^4 d^3 Fe|z_j|}{36\pi\eta C I^2} \sum_{i=1}^s \frac{\mu_i (z_i \omega_i - z_j \omega_j)}{z_i (\omega_i + \omega_j)} + \frac{\kappa^4 d^3 b'^2 Fe|z_j|}{12\pi\eta C I^2} (z_j^2 \Theta(3 - \ln(\kappa d))) \quad (A.20)
\end{aligned}$$

Donde este último término no contribuye con $V_j^{(2)} = 0$

$$\begin{aligned}
\sigma_{6,1}(q_p, \kappa) &= \frac{31}{24} - \frac{3}{8q_p} - \Gamma \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4q_p} - \frac{q_p^2}{4} \right) + \frac{7}{24} q_p^{1/2} - \frac{q_p}{12} - \frac{1}{2q_p^{1/2}} + \frac{3}{8} q_p^{3/2} \\
&+ \left(q_p^2 + \frac{3}{2} q_p - \frac{3}{4} - \frac{1}{2q_p^{1/2}} + \frac{q_p^{3/2}}{2} \right) \ln(1 + q_p^{1/2}) + \left(\frac{3}{4} q_p - \frac{3}{4} - \frac{q_p^2}{2} \right) \ln(\kappa d)
\end{aligned}$$

Apéndice B

Información Complementaria del Sistema NaCl-MgCl₂ en el Ambito Concentrado

Se informa el detalle de las medidas experimentales realizadas sobre las soluciones concentradas en las tablas B.1 y B.2.

La tabla B.3 muestra los valores interpolados para NaCl y MgCl₂ empleados para la reducción de los datos de mezcla concentradas a valores de exceso.

Tabla B.1: *Datos de conductividad de mezclas NaCl-MgCl₂*

X_{Na}	M	K_{celda}	$R(\Omega)$	$\Lambda(\text{Scm}^2\text{mol}^{-1})$
0,25	0,5000	136,50	2078,50	75,063
	0,5000	33,798	514,67	75,068
	1,0001	136,50	1236,73	63,068
	1,0001	33,798	306,29	63,065
	2,0005	136,50	850,47	45,849
	2,0005	33,798	210,62	45,852
	3,0000	136,50	798,71	32,550
	3,0000	33,798	197,83	32,548
	3,6000	136,50	836,955	25,891
	3,6000	33,798	207,275	25,892
0,50	0,5000	136,50	2280,95	79,792
	0,5000	33,798	564,825	79,793
	1,0000	136,50	1319,05	68,996
	1,0000	33,798	326,645	68,998
	2,0003	136,50	851,22	53,450
	2,0003	33,798	210,82	53,450
	3,0006	136,50	739,87	40,993
	3,0006	33,798	183,265	40,989
	3,7198	136,50	734,735	33,301
	3,7198	33,798	181,99	33,299
0,75	0,5002	136,50	2548,20	85,683
	0,5002	33,798	630,935	85,692
	1,0000	136,50	1432,05	76,259
	1,0000	33,798	354,675	76,251
	2,0000	136,50	870,60	62,724
	2,0000	33,798	215,63	62,721
	2,9996	136,50	705,135	51,636
	2,9996	33,798	174,66	51,632
	3,7942	136,50	657,425	43,786
	3,7942	33,798	162,83	43,787

Tabla B.2: *Datos experimentales de NaCl y MgCl₂*

X_{Na}	M	K_{celda}	$R(\Omega)$	$\Lambda(\text{Scm}^2\text{mol}^{-1})$
1,00	0,5000	136,50	2917,35	93,587
	0,5000	33,798	722,475	93,577
	1,0000	136,50	1592,68	85,709
	1,0000	33,798	394,425	85,705
	2,0002	136,50	913,97	74,677
	2,0002	33,798	226,365	74,674
	3,0002	136,50	694,25	65,545
	3,0002	33,798	171,945	65,548
0,00	0,5000	136,50	1920,24	71,089
	0,5000	33,798	475,65	71,069
	1,0000	136,50	1175,71	58,054
	1,0000	33,798	291,18	58,051
	1,0000	136,50	1175,83	58,052
	1,0000	33,798	291,35	58,043
	2,0000	136,50	864,87	39,460
	2,0000	33,798	214,225	39,455
	3,0000	136,50	887,205	25,647
	3,0000	33,798	219,715	25,649

Tabla B.3: *Datos de conductividad interpolados para NaCl y MgCl₂*

I	$\Lambda(\text{NaCl})$	$\Lambda(1/2\text{MgCl}_2)$
0,75	89,23	80,86
1,00	85,71	77,06
1,25	82,63	73,88
1,50	79,82	71,08
2,00	74,68	66,20
2,50	69,96	61,93
3,00	65,55	58,05
4,00	57,21	51,12
4,50	53,26	47,97
5,00	49,44	44,98

Uzianchi



Bibliografía

- [1] J. H. van't Hoff. *Z. Physik Chem.*, 1:481, 1887.
- [2] Arrhenius. *Z. Physik Chem.*, 1:631, 1887.
- [3] F. Kohlraush. *Wied. Ann.*, 60:315, 1897.
- [4] P. Debye y E. Hückel. *Physik Z.*, 24:305, 1923.
- [5] N. Bjerrum. *Kgl. Danske Vidensk. Selskab*, 7, 1926.
- [6] R. A. Robinson y R. H. Stokes. *Electrolyte Solutions*. Butterworths Scientific Publications, London, 1955.
- [7] L. Onsager. *Physik. Z.*, 28:277, 1927.
- [8] H. S. Harned y B. B. Owen. *The Physical Chemistry of Electrolytic Solution*. Reinhold Publishing Corporation, New York, USA, 1950.
- [9] L. Onsager y R. M. Fuoss. *J. Phys. Chem.*, 36:2689, 1932.
- [10] E. Pitts. *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, 217:43, 1953.
- [11] R. M. Fuoss y K. L. Hsia. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.*, 57:1550, 1967.
- [12] R. Fernández Prini. *Trans. Faraday Soc.*, 65:3311, 1969.
- [13] A. K. Covington y T. Dickinson, editors. *Physical Chemistry of Organic Solvent Systems*. Plenum Press, 1973.
- [14] L. Onsager. *J. Am. Chem. Soc.*, 86:3421, 1964.

- [15] Mou-Shan Chen. *J. Solution Chem.*, 7:675, 1978. 8:165,509, 1979.
- [16] T. Shedlovsky y A. S. Brown. *J. Am. Chem. Soc.*, 56:1066, 1934.
- [17] J. Perić, M. Perić, y J. Justice. *J. Solution Chem.*, 9:395, 1980.
- [18] L. Onsager y Shoon Kyung Kim. *J. Phys. Chem.*, 61:215, 1957.
- [19] Mou-Shan Chen y L. Onsager. *J. Phys. Chem.*, 81:2017, 1977.
- [20] J. Quint y A. Viallard. *J. Solution Chem.*, 7:137,525,533, 1978.
- [21] W. H. Lee y R. J. Wheaton. *J. C. S. Faraday II*, 74:743,1456, 1978.
- [22] P. Walden. *Z. Physik. Chem.*, 55:207, 1906.
- [23] D. F. Evans, T. Tominaga, J. B. Hubbard, y P. G. Wolynes. *J. Phys. Chem.*, 83:2669, 1979.
- [24] R. L. Kay y D. F. Evans. *J. Phys. Chem.*, 70:2325, 1966.
- [25] R. Zwanzig. *J. Chem. Phys.*, 38:1603, 1963.
- [26] R. Zwanzig. *J. Chem. Phys.*, 52:3625, 1970.
- [27] M. Born. *Z. Phys.*, 1:221, 1920.
- [28] R. H. Boyd. *J. Chem. Phys.*, 35:1281, 1961.
- [29] J. Hubbard y L. Onsager. *J. Chem. Phys.*, 67:4850, 1977.
- [30] K. Ibuki y M. Nakahara. *J. Chem. Phys.*, 84:2276, 1986.
- [31] N. Takisawa, J. Osugi, y M. Nakahara. *J. Phys. Chem.*, 85:3582, 1981.
- [32] M. Nakahara, M. Zenke, M. Ueno, y K. Shimizu. *J. Chem. Phys.*, 83:280, 1985.
- [33] M. Nakahara, T. Török, N. Takisawa. y J. Osugi. *J. Chem. Phys.*, 76:5145, 1982.

- [34] M. Ueno, N. Tsuchihashi, y K. Shimizu. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58:2929, 1985.
- [35] R. Fernández Prini y G. Atkinson. *J. Phys. Chem.*, 75:239, 1971.
- [36] R. L. Kay. Ionic transport in water y mixed aqueous solvents. In F. Franks, editor, *Water A Comprehensive Treatise, Volume 3, Aqueous Solutions of Simple electrolytes*, chapter 4, Plenum Press, 1973.
- [37] J. B. Hasted. Liquid water: dielectric properties. In F. Franks, editor, *Water A Comprehensive Treatise, Volume 1, The Physics y Physical Chemistry of Water*, chapter 7, Plenum Press, 1973.
- [38] J. S. Gallagher y L. Haar. *NBS Standard Reference Database 10, Steam Tables*. Technical Report, U. S. National Bureau of Standards, Engineering Laboratory, Gaithersburg, Maryland 20899, 1985.
- [39] A. S. Quist y W. L. Marshall. *J. Phys. Chem.*, 72:684, 1968.
- [40] M. Uematsu y E. U. Franck. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 9:1291, 1980.
- [41] W. L. Marshall. *J. Chem. Phys.*, 87:3639, 1987.
- [42] W. L. Marshall. *J. Chem. & Eng. Data*, 32:221, 1987.
- [43] A. S. Quist y W. L. Marshall. *J. Phys. Chem.*, 69:2984, 1965.
- [44] Korbratna Indaratna, J. McQuillan, y R. A. Matheson. *J. Chem. Faraday Trans. I*, 82:2755, 1986.
- [45] A. D. Pethybridge. *Z. Phys. Chem. N. F.*, 133:143, 1982.
- [46] W. Ebeling y H. Krienke. *Z. Phys. Chem.*, 248:274, 1971.
- [47] M. Perié, J. Perié, y M. Chemla. *J. Solution Chem.*, 13:721, 1984.
- [48] D. J. Ives y G. J. Janz. *Reference Electrodes*. Academic Press, New York, USA, 1961.

- [49] R. H. Stokes. *J. Phys. Chem.*, 65:1242, 1961.
- [50] J. E. Prue. *J. Phys. Chem.*, 67:1152, 1963.
- [51] J. Braunstein y G. D. Robbins. *J. Chem. Education*, 48:53, 1971.
- [52] K. N. Marsh y R. H. Stokes. *Aust. J. Chem.*, 17:740, 1964.
- [53] J. Barthel, F. Feuerlein, R. Neueder, y R. Wachter. *J. Solution Chem.*, 9:209, 1980.
- [54] E. K. Mysels. *J. Phys. Chem.*, 74:1147, 1970.
- [55] G. J. Hills y S. Djordjevic. *Electrochimica Acta*, 13:1721, 1968.
- [56] T. B. Hoover. *J. Phys. Chem.*, 74:2667, 1970.
- [57] I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meehan, y S. Bruckenstein. *Análisis Químico Cuantitativo*. Nigar, S. R. L., Buenos Aires, Argentina, 1979.
- [58] B. L. Murr y V. J. Shiner. *J. Am. Chem. Soc.*, 84:4672, 1962.
- [59] F. J. Millero. *J. Phys. Chem.*, 74:356, 1970.
- [60] G. Perron, J. E. Desnoyers, y F. J. Millero. *Can. J. Chem.*, 52:3738, 1974.
- [61] T. Shedlovsky, A. S. Brown, y D. A. McInnes. *Trans. Electrochem. Soc.*, 66:165, 1934.
- [62] H. E. Gunning y A. R. Gordon. *J. Chem. Phys.*, 10:126, 1942.
- [63] Ying-Cheh Chiu y R. M. Fuoss. *J. Phys. Chem.*, 72:4123, 1968.
- [64] G. Jones y B. C. Bradshaw. *J. Am. Chem. Soc.*, 55:1780, 1933.
- [65] K. N. Marsh. *Pure & Appl. Chem.*, 53:1841, 1981.

- [66] Y. C. Wu, W. F. Hoch, W. J. Hamer, y R. L. Kay. *J. Solution Chem.*, 16:985, 1987.
- [67] W. H. Lee y R. J. Wheaton. *J. C. S. Faraday II*, 75:1128, 1979.
- [68] D. G. Miller, J. A. Rard, L. B. Eppstein, y J. G. Albright. *J. Phys. Chem.*, 88:5739, 1984.
- [69] F. H. Fisher y A. P. Fox. *J. Solution Chem.*, 6:641, 1977.
- [70] T. L. Broadwater y D. F. Evans. *J. Solution Chem.*, 3:757, 1974.
- [71] P. Van Rysselberghe, S. W. Grinnell, y J. M. Carlson. *J. Am. Chem. Soc.*, 59:336, 1937.
- [72] M. Postler. *Collect. Czerch. Chem. Commun.*, 35:2244, 1970.
- [73] R. Suhrmann y I. Wiedersich. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 272:167, 1953.
- [74] V. P. Kondrat'ev y V. I. Nikich. *Russ. J. Phys. Chem.*, 37:47, 1963.
- [75] A. Than y E. S. Amis. *Z. Phys. Chem. (Wiesbaden)*, 58:196, 1968.
- [76] E. Berecz y I. Báder. *Act. Chim. Acad. Sci. Hung.*, 79:81, 1973.
- [77] S. Phang y R. H. Stokes. *J. Solution Chem.*, 9:497, 1980.
- [78] K. Lee y R. L. Kay. *Aust. J. Chem.*, 33:1895, 1980.
- [79] D. G. Miller. setiembre 1987. Comunicación Personal.
- [80] A. Kumar, G. Atkinson, y R. D. Howell. *J. Solution Chem.*, 11:857, 1982.
- [81] A. Lo surdo, E. M. Alzola, y F. J. Millero. *J. Chem. Thermodynamics*, 14:649, 1982.
- [82] J. F. Chambers, J. M. Stokes, y R. H. Stokes. *J. Phys. Chem.*, 60:985, 1956.

- [83] M. W. Spallek y H. Weingärtner. Electrical conductance of concentrated aqueous magnesium chloride at 25 c. *a publicarse en: J. Solution Chem.*, 1990.
- [84] Y. C. Wu, W. F. Koch, En-Ci Zhong, y H. L. Friedman. *J. Phys. Chem.*, 92:1692, 1988.
- [85] E. U. Franck. *Rev. Sci. Instrument*, 33:115, 1962.
- [86] A. S. Quist, E. U. Franck, H. R. Jolley, y W. L. Marshall. *J. Phys. Chem.*, 67:2453, 1963.
- [87] A. S. Quist y W. L. Marshall. *J. Phys. Chem.*, 72:2100, 1968.
- [88] A. S. Quist y W. L. Marshall. *J. Phys. Chem.*, 72:1545, 1968.
- [89] A. S. Quist y W. L. Marshall. *J. Phys. Chem.*, 72:3122, 1968.
- [90] J. K. Fogo, S. W. Benson, y C. S. Coperland. *J. Chem. Phys.*, 22:212, 1954.
- [91] D. P. Pearson. *The electrical conductance of some aqueous electrolytes in de vicinity of the critical temperature of water*. PhD thesis, University of Southern California, 1960.
- [92] R. J. Speedy. *J. Phys. Chem.*, 87:320, 1983.
- [93] R. Tananushi y K. Takahashi. *Electroanalytical Chem. y Interfacial Electrochem.*, 50:277, 1974.
- [94] G. S. Kell y A. R. Gordon. *J. Am. Chem. Soc.*, 81:3207, 1959.
- [95] A. A. Noyes et al. Technical Report 63, Carnegie Institution of Washington, Washington, USA, 1907.
- [96] J. M. Wright, W. T. Lindsay, y T. R. Druga. *The Behavior of Electrolytic Solutions at Elevated Temperatures as Derived from Conductance Measurements*.

Technical Report WAPD-TM-204, Bettis Atomic Power Laboratory, Pittsburg, USA, 1961.

- [97] H. J. DeWane y W. J. Hamer. *Electrochemical Data, Part X, Electrolytic Conductivity of Aqueous Solutions of The Alkali Metal Hydroxides*. Technical Report NBS Report 9876, U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington, USA, 1968.
- [98] R. T. Pabalan y K. S. Pitzer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51:829, 1987.
- [99] H. R. Corti, R. Fernández Prini, y F. Svarc. Densities y partial volumes of aqueous solutions of lithium, sodium y potassium hydroxides up to 250°C. 1990.
- [100] D. J. Bradley y K. S. Pitzer. *J. Phys. Chem.*, 83:1599, 1979.
- [101] R. L. Mehan y F. W. Wiesinger. *Mechanical properties of zircalloy-2*. Technical Report KAPL-2110, 1961.
- [102] J. Tanger y H. C. Helgeson. *Am. J. Sci.*, 288:19, 1988.
- [103] E. A. Guggenheim. *Termodinámica*. Tecnos, Madrid, España, 1970.
- [104] E. A. Guggenheim. *Trans. Faraday Soc.*, 33:151, 1937.
- [105] H. L. Friedman. *Ionic Solution Theory*. Wiley - Interscience, New York, USA, 1962.
- [106] T. K. Lim, En-Ci Zhong, y H. L. Friedman. *J. Phys. Chem*, 90:144, 1986.
- [107] H. L. Friedman y C. V. Krishnan. *J. Phys. Chem.*, 78:1927, 1974.
- [108] En-Ci Zhong y H. L. Friedman. *International J. Thermophysics*, 9:677, 1988.
- [109] R. E. Jervis, D. R. Muir, J. P. Butler. y A. R. Gordon. *J. Am. Chem. Soc.*, 75:2855, 1953.

- [110] K. A. Krieger y M. Kilpatrick. *J. Am. Chem. Soc.*, 59:1878, 1937.
- [111] T. Shedlovsky. *J. Am. Chem. Soc.*, 54:1411, 1932.
- [112] R. G. Bates, V. E. Bower, R. G. Canham, y J. E. Prue. *Trans. Faraday Soc.*, 55:2062, 1959.
- [113] En-Ci Zhong y H. L. Friedman. *J. Solution Chem.*, 16:337, 1987.

Resumen

El presente trabajo es un estudio sistemático de la conductividad eléctrica de electrolitos simétricos, asimétricos y sus mezclas en solución acuosa.

El estudio se centró en soluciones diluidas donde existen tratamientos teóricos con los que se pueden interpretar los valores de conductividad eléctrica hallados.

Se estudiaron los sistemas $\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$ [1] y $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$ [2,3] a 25°C . El estudio de las soluciones de $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$ se extendió hasta casi 4 M [4] de modo de conocer el comportamiento de este importante sistema en todo el intervalo de concentración accesible a 25°C .

Los datos de conductividad eléctrica determinados experimentalmente se analizaron mediante las ecuaciones de Lee y Wheaton y de Quint y Viallard. La descripción de los datos de conductividad se realizó sobre la base de tres parámetros: Λ^∞ , K_A y d . La información experimental de las mezclas estudiadas permitió conocer la dependencia del parámetro de máximo acercamiento entre iones con la composición del sistema.

Debido al interés que presentan las medidas de conductividad a alta temperatura y presión se desarrolló un equipo de medición capaz de trabajar hasta 200°C . El equipo se empleó en el estudio de soluciones acuosas diluidas de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NaOH y una mezclas de ellos entre 75 y 150°C .

Bibliografía

- [1] H. Bianchi, H. R. Corti y R. Fernández Prini. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 83:3027, 1987.
- [2] H. Bianchi, H. R. Corti y R. Fernández Prini. *J. Solution Chem.*, 17:1059, 1988.
- [3] H. Bianchi, H. R. Corti y R. Fernández Prini. *a publicarse en J. Solution Chem.*, 1990.
- [4] H. Bianchi, H. R. Corti y R. Fernández Prini. *J. Solution Chem.*, 18:485, 1989.