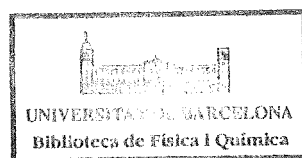


EL MODELO CUASICRISTALINO DE BAHE:  
PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE LAS DISOLUCIONES  
ACUOSAS DE LOS HALUROS ALCALINOS

Tesis para aspirar al grado de Doctor en Ciencias  
Físicas

Doctorando: Juan Luis Gómez Estévez  
Director: Prof. José M<sup>a</sup> Vidal Llenas

Departamento de Termología  
Facultad de Física  
Universidad de Barcelona  
Mayo de 1983



A mis Padres: Gracias a ellos empezó todo.

A la Mari: Que nunca pierda la ilusión.

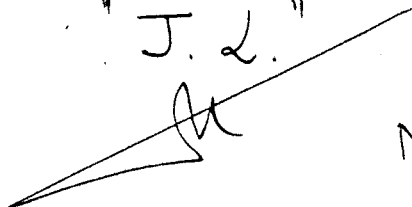
*Luis*  
*H*

La realización de este trabajo ha llevado tiempo y esfuerzos, no solo míos, sino también de mucha gente que ha colaborado de forma más o menos directa. A través de discusiones, ayuda en la búsqueda de referencias, consejos, escritura del manuscrito, realización de los dibujos, etc., han ido trazando el camino de esta Tesis. Todos tienen mi mayor agradecimiento sin excepción alguna. Espero no defraudarles en el futuro para que vean que su colaboración no ha sido en vano.

En especial, quiero resaltar la aportación realizada por el Dr. Vidal a llevar a término este trabajo. Mi mayor deseo es que su ejemplo no se pierda nunca para bien nuestro. Es su mejor enseñanza a todos nosotros.

Tampoco quiero olvidarme de M<sup>a</sup> Dolors y Montse por la paciencia que han tenido conmigo y su simpatía. Que nunca la pierdan.

" J. L. "

A large, stylized handwritten signature, possibly 'JL', written in black ink. The signature is slanted and appears to be written over a diagonal line.

Mayo -1983

"The study of ions in gases is a part of physics, while the study of ions in solution is classed as chemistry. ...this division seems somewhat arbitrary..."

R.W. Gurney, 1953

"We believe, however, that further progress in electrolyte theory will require both the concepts of modern statistical physics and the intuitive methods of classical physical chemistry".

P.M.V. Résibois, 1968.

"... a detailed knowledge of the hamiltonian is not a prerequisite for a good theory, which should be judged on its physical reasonableness and prediction of experimental results (preferably with a minimum number of disposable parameters)".

H.P. Bennetto, 1977.

INDICE

<u>INTRODUCCION</u> . . . . .	1
<u>MODELO CUASICRISTALINO DE BAHE</u> . . . . .	4
2.1 Introducción . . . . .	5
2.2 Gradiente de constante dieléctrica alrededor de un ión . . . . .	7
2.3 Hipótesis del modelo de Bahe.Cálculo de la fuerza entre un ión y la zona de grad $\xi$ de otro. . . . .	10
2.4 Evaluación de la energía total del sistema:Potencial químico de exceso . . . . .	13
<u>POTENCIAL QUIMICO DEL SOLUTO:COEFICIENTES DE ACTIVIDAD</u> . . . . .	15
3.1 Introducción . . . . .	16
3.2 Ley límite para $\ln f_+$ .Cálculo de las pendientes límites en función de la temperatura para las estructuras fcc y bcc . . . . .	17
3.3 Análisis directo de los coeficientes de actividad:Método . . . . .	22
3.4 Aplicación al tratamiento de los coeficientes de actividad de las disoluciones acuosas de los haluros alcalinos a 25°C en todo el dominio de concentraciones. . . . .	24
3.5 Tratamiento de las medidas de FEM:Necesidad de su análisis . . . . .	36
3.5.1 Medidas de FEM de celdas galvánicas sin unión líquida. Celdas de un fluido . . . . .	38
3.5.2 Medidas de FEM de celdas de dos fluidos sin unión líquida . . . . .	39
3.5.3 Análisis del comportamiento a bajas concentraciones mediante medidas de FEM:Aplicación al NaCl y KCl(0-100°C) y al RbCl,CsCl a 25°C . . . . .	40
<u>POTENCIAL QUIMICO DEL DISOLVENTE:COEFICIENTE OSMOTICO</u> . . . . .	50
4.1 Introducción . . . . .	51
4.2 Expresión general de $\phi$ . . . . .	52
4.3 Tipos de resultados experimentales utilizados y método de análisis . . . . .	58
4.4 Aplicación al NaCl y KCl en el intervalo 0-100°C . . . . .	59
4.5 Discusión general de los resultados obtenidos para las disoluciones acuosas de NaCl y KCl en el intervalo 0-100°C . . . . .	64
<u>ENTALPIAS DE DISOLUCION Y DILUCION</u> . . . . .	74
5.1 Necesidad del estudio de la entalpía de la disolución en el análisis del modelo. . . . .	75
5.2 Expresión de $L_2$ según el modelo de Bahe . . . . .	76
5.3 Leyes límites( $c \sim 0$ ) para $L_2$ y $L_\phi$ :Cálculo de las pendientes límites en función de la temperatura para las estructuras fcc y bcc. . . . .	78
5.4 Leyes límites según la teoría de Debye-Hückel y el modelo de Bahe:Rango de validez . . . . .	84
5.5 Expresión general de $L_\phi$ para sistemas concentrados . . . . .	98
5.6 Tratamiento de los diferentes tipos de medidas experimentales . . . . .	103
5.6.1 Calor de disolución . . . . .	103
5.6.2 Calor diferencial de disolución . . . . .	107
5.6.3 Calor diferencial de dilución . . . . .	111
5.6.4 Entalpía relativa molar aparente y calor de dilución . . . . .	114

5.7	Discusión de los resultados obtenidos para las disoluciones acuosas de los haluros alcalinos a 25°C . . . . .	120
5.8	Discusión de los resultados obtenidos para las disoluciones acuosas de NaCl y KCl en función de la temperatura (0-100°C) . . . . .	127
6.	<u>CAPACIDAD CALORIFICA DE LAS DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS.</u> . . . . .	151
6.1	Importancia del estudio de las capacidades caloríficas de las disoluciones de electrolitos . . . . .	152
6.2	Comportamiento límite ( $c \sim 0$ ) de la capacidad calorífica de exceso: Cálculo de la pendiente límite. Aplicación a las disoluciones acuosas de NaCl a 25°C . . . . .	155
6.3	Expresión general de $C_{p,\phi}$ en todo el dominio de concentraciones . . . . .	161
6.4	Estudio de $C_{p,\phi}$ para las disoluciones acuosas de NaCl a 25°C: Método de análisis y resultados . . . . .	165
6.5	Discusión de los resultados obtenidos para $C_{p,\phi}$ de las disoluciones acuosas de NaCl a 25°C . . . . .	169
7.	<u>INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN TERMINOS DE LAS HIPOTESIS DEL MODELO DE BAHE: POSIBLES EXTENSIONES DE LA TEORÍA</u> . . . . .	180
7.1	Introducción . . . . .	181
7.2	Sobre la hipótesis de cuasicristalinidad . . . . .	181
7.3	Interacción entre los iones en la disolución . . . . .	183
7.4	Aspectos finales a considerar sobre la extensión del modelo de Bahe . . . . .	190
8.	<u>CONCLUSIONES</u> . . . . .	192
9.	<u>ANEXOS</u> . . . . .	195
	ANEXO 1: Relación entre la molaridad, $c$ , y la molalidad, $m$ , para los haluros alcalinos a diferentes temperaturas . . . . .	196
	ANEXO 2: Referencias de FEM, $\phi$ y $\chi_{\pm}$ utilizadas en el análisis del modelo de Bahe (NaCl y KCl en el intervalo 0-100°C). . . . .	205
	ANEXO 3: Valores de la presión de vapor del $H_2O$ y su segundo coeficiente del virial en el dominio 0-100°C . . . . .	209
	ANEXO 4: Referencias de los datos experimentales empleados en la determinación de $-\nu RT^2(\partial B/\partial T)$ . . . . .	212
	ANEXO 5: Cálculo de $(\partial c/\partial T)$ y del coeficiente de dilatación $\alpha$ para las disoluciones acuosas de los haluros alcalinos . . . . .	218
	ANEXO 6: Referencias de $C_{p,\phi}$ para el NaCl a 25°C, consideradas en el capítulo 6 . . . . .	225
10.	<u>BIBLIOGRAFIA GENERAL</u> . . . . .	226

## 1. INTRODUCCION



El estudio de las disoluciones líquidas y en particular de aquellas que contienen electrolitos es uno de los más acuciantes, tanto desde un punto de vista teórico como para el análisis de los procesos biológicos y tecnológicos.

Con miras prácticas interesa la descripción de la región de concentraciones moderadas y altas. Sin embargo, a pesar de los grandes avances realizados en los últimos años, aún no disponemos de una teoría general del estado líquido y menos si se trata de disoluciones.

Es por ello necesario recurrir a imágenes simplificadoras que, dentro de una precisión aceptable, nos permitan avanzar en el conocimiento de la estructura microscópica de la disolución. Al mismo tiempo podremos interpretar y predecir después, las diferentes propiedades físicas de una disolución.

Con esta filosofía surgen los llamados modelos "cristalinos" de las disoluciones iónicas (Pytkowicz y Johnson, 1979). Un estudio previo (Gómez Estévez, 1981) nos puso de manifiesto el gran interés de realizar un análisis sistemático de este tipo de ataque al problema de las disoluciones de electrolitos.

Nuestro enfoque se apoyará en la termodinámica, esquema aplicable a todo el dominio de concentraciones. El análisis termodinámico de los resultados experimentales puede utilizarse como un criterio que permite la estimación de las hipótesis y modelos basados en resultados obtenidos por otras técnicas (difracción de neutrones, espectroscopía Raman, electroquímicos, difusión RMN, densidad, viscosidad, etc).

Consideraremos el llamado "Modelo de Bahe" (1972,1975) por ser el primero que incorpora, además de las interacciones puramente coulombianas el efecto del disolvente en las interacciones existentes en la disolución. Sin embargo, también consideraremos otros tipos de desarrollos relacionados con los modelos cristalinos en la discusión final.

En el capítulo siguiente (2), presentamos las ideas básicas del modelo así como el esquema de su desarrollo para obtener el potencial químico del soluto en función de la concentración. Destacaremos las aproximaciones que se emplean en vistas a la discusión posterior.

Los capítulos 3 y 4 muestran el análisis de la función de Gibbs de la disolución en función de la temperatura y de la concentración. Este estudio se realiza a través del coeficiente de actividad del soluto y el coeficiente osmótico del disolvente. Se desarrollan las expresiones termodinámicas necesarias. Los datos experimentales empleados son los disponibles para las disoluciones acuosas de los haluros alcalinos.

En el capítulo 5 extenderemos el análisis a las entalpías de disolución y dilución determinables calorimétricamente. Este capítulo es el más amplio del trabajo ya que se han considerado diferentes tipos de medidas experimentales existentes en la actualidad. Se ha empleado para ello el mayor número posible de resultados experimentales que hemos podido obtener. Este capítulo conecta también con los trabajos de investigación en curso existentes en el Departamento de Termología sobre la determinación experimental de las entalpías de disolución y dilución.

El estudio de la capacidad calorífica de la disolución se lleva a cabo en el Capítulo 6. Se presenta en él, una primera aplicación al NaCl a 25°C.

Finalmente en el capítulo 7 se tratan de relacionar los resultados obtenidos en los capítulos anteriores con las hipótesis del modelo de Bahe y las aproximaciones realizadas en su desarrollo. Como consecuencia se esbozan unas líneas del trabajo futuro.

La bibliografía empleada se encuentra en dos formas diferentes. La general, por orden alfabético del primer autor, es común a todos los capítulos de este trabajo. La otra forma de presentar la bibliografía, corresponde a las referencias empleadas como fuente de datos experimentales. Esta bibliografía "especial" referida a los capítulos 3,4,5 y 6 se encuentra en los Anexos 2,4 y 6.

En las conclusiones se presentan los resultados finales obtenidos como consecuencia del desarrollo del trabajo.

## 2. MODELO CUASICRISTALINO DE BAHE

## 2.1.- INTRODUCCION

Para establecer un modelo microscópico de una disolución iónica es necesario especificar claramente los componentes que la constituyen y a que nivel van a ser considerados. En efecto, una disolución típica como la del NaCl en agua, contiene las moléculas de agua, los aniones  $\text{Cl}^-$  y los cationes  $\text{Na}^+$ . Sin embargo, existen varios niveles de "profundidad" para el estudio mecánico estadístico del problema (Friedman y Dale, 1977; Friedman, 1977). Se tiene así, el nivel de Schrödinger, donde se consideran los núcleos y los electrones que existen en la disolución y el tratamiento debe realizarse según la Mecánica Cuántica. A continuación sigue el nivel Born-Oppenheimer (BO) donde se consideran las moléculas del disolvente y los iones. A este nivel la utilización de la mecánica clásica ya es suficiente. Finalmente, existe el llamado nivel de McMillan-Mayer donde solo se consideran los iones. El disolvente ha "desaparecido". El nivel MM se obtiene del Born-Oppenheimer promediando el hamiltoniano correspondiente (BO) sobre las coordenadas y momentos de las moléculas de disolvente. El estudio del modelo para la disolución a este nivel MM, tiene la ventaja de que podemos considerar al disolvente como un continuo reduciendo el número de partículas a tener en cuenta y con ello las dificultades matemáticas.

La utilización de los recursos usuales de la Mecánica Estadística (McQuarrie, 1976) considera el nivel de tratamiento de BO y la ruta a emplear es la siguiente (McQuarrie, 1976; Rasaiah, 1973): a) se supone una determinada dependencia funcional para las interacciones entre las "partículas" que constituyen la disolución (en el nivel BO), b) se emplea la mecánica estadística para determinar las funciones de distribución  $g_{ij}$  que nos dan la información acerca de la "estructura" de la disolución y c) se calculan a partir de ellas las propiedades termodinámicas del sistema.

En el caso de las disoluciones iónicas, no se consideran generalmente, las moléculas del disolvente. Es decir el tratamiento del modelo se realiza al nivel MM. El ejemplo más conocido a este respecto, es la teoría clásica de Debye-Hückel (1923). Estos autores en una teoría "ad hoc" sustituyen las moléculas del disolvente por un medio continuo con una constante dieléctrica  $\epsilon$ . Con la aparición de la teoría general de McMillan-Mayer (Hill, 1956; Friedman y Dale 1977; Mazo y Mou, 1979) se justifica rigurosamente dentro de la mecánica estadística la "desaparición" del disolvente, trasladando el problema al cálculo del potencial de fuerza media entre los

iones que ahora depende de la temperatura. El potencial de fuerza media puede ser estimado mediante las teorías clásicas de la electrostática con lo cual podemos avanzar un poco más en el estudio del problema.

Conocido el potencial de fuerza media (al nivel MM) podemos calcular ya las funciones de distribución y la termodinámica del sistema al igual que en el nivel BO.

Existe, sin embargo, otra posibilidad. Debido a las grandes dificultades matemáticas que aún persisten, se puede invertir el proceso (Ruff et al., 1981). Se supone que las funciones de correlación tienen unas determinadas propiedades de simetría que permiten tanto el cálculo de la interacción entre los iones de la forma más completa, como de las propiedades termodinámica de la disolución. Los problemas de muchos cuerpos se simplifican notablemente cuando las distancias entre las partículas pueden ser obtenidas mediante unas reglas tan sencillas como las que rigen en las redes cristalinas regulares. Ejemplos son las teorías del Estado Sólido y las teorías a base de celdas en los fluidos. Podemos englobar en este esquema tanto los modelos cuasicristalinos (Pytkowicz y Hohnson, 1979; Gómez Estévez, 1981) como el de Bahe (1972 a 1975). Evidentemente, todo el proceso anterior requiere justificar las propiedades de simetría de las funciones de correlación y su dominio de validez. Esto se puede realizar a partir de consideraciones más o menos teóricas (Ruff et al, 1981; Ruff, 1982; Pytkowicz y Johnson, 1979) o mediante su contraste con la experiencia (Ruff, 1977; Pytkowicz y Johnson, 1979; Gómez Estévez, 1981).

El modelo de Bahe (1972a, 1975) parte de la hipótesis de un ordenamiento cuasi-cristalino de los iones en la disolución. En principio el orden no es perfecto y la distancia entre los iones depende de la concentración. A pesar de todo a la hora de evaluar la energía del sistema se siguen técnicas, semejantes a las empleadas por Madelung con lo cual se está suponiendo un orden perfecto. Esta aproximación realizada deberá manifestarse al contrastar los resultados del modelo con la experiencia.

En cuanto a las interacciones entre los iones en la disolución, se añaden a las típicamente coulombianas la influencia de las interacciones ión-disolvente sobre las propiedades del sistema sin perder las ventajas de un modelo continuo.

Para intentar establecer la forma de las interacciones ión-disolvente debemos considerar la disolución al nivel BO. Las moléculas de disolvente que están cerca de un ión están fuertemente influenciadas por intenso campo eléctrico de éste y forman una primera capa de moléculas del disolvente completamente orientadas. Este efecto se debe a la acción de los iones sobre las moléculas dipolares del disolvente (Levesque et al, 1980). A continuación de la primera existe una segunda capa de moléculas del disolvente parcialmente orientadas. A medida que nos alejamos del ión, el efecto de éste disminuye y las moléculas del disolvente se van situando "normalmente". Es decir, se alcanza la situación del disolvente en el estado puro. Parece razonable suponer que la introducción de una constante dieléctrica  $\epsilon$ , igual a la del disolvente puro es una mala aproximación, tanto en las cercanías de un ión como en una disolución concentrada, donde el número de moléculas del disolvente "normales" ( disolvente puro) es pequeño. Dentro de un formulismo continuo (nivel MM) podemos representar es-

te efecto por medio de una "constante" dieléctrica que depende de la distancia al centro del ión y de la concentración.

La fuerza que existe entre dos iones, cada uno con un cambio local de  $\epsilon$ , se puede calcular utilizando la expresión que nos da la fuerza por unidad de volumen  $\vec{F}_V$ , en un dieléctrico sometido a un campo eléctrico (Panofsky & Phillips, 1962; Tamn, 1979):

$$\vec{F}_V = \rho_c \vec{E} - \frac{1}{8\pi} \vec{E}^2 \text{grad} \epsilon + \frac{1}{8\pi} \text{grad} \left( \vec{E}^2 \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho_m} \rho_m \right) \quad (2.1.1)$$

donde  $\rho_c$ ,  $\rho_m$  son la densidad de carga y de masa respectivamente con  $\vec{E}$  el campo eléctrico en cada punto del espacio. El primer término es el típico de Coulomb, el segundo está asociado a la existencia de un gradiente de constante dieléctrica y el tercero es el asociado con la electrostricción. Debido a las dificultades para su cálculo, se supone, en primera aproximación que el sistema es incompresible y por lo tanto la electrostricción no se considera (Bahe, 1972; Bahe y Parker, 1975; Ruff, 1977).

A pesar de todo, un estudio (Chelkowski, 1980) de la influencia de las variaciones de volumen en  $\epsilon$  muestra que es de un orden de magnitud inferior a las debidas a los efectos puramente no lineales (es decir la dependencia de  $\epsilon$  con el campo eléctrico) y por consiguiente con la distancia.

La utilización de (2.1.1) requiere conocer la variación de  $\epsilon$  con la distancia al centro del ión. En el siguiente apartado consideraremos el análisis del tipo de dependencia. Una vez conocida la forma de la función  $\epsilon = \epsilon(r)$ , aplicando las hipótesis del modelo de Bahe ya podremos obtener la dependencia con la concentración de las propiedades termodinámicas de la disolución iónica.

## 2.2.- GRADIENTE DE CONSTANTE DIELECTRICA ALREDEDOR DE UN ION

El método adecuado para tener en cuenta la estructura del disolvente y su efecto en las interacciones que existen entre los iones en la disolución se basa en la llamada electrostática no local (Kornyshev, 1981). La idea básica consiste en la generalización de la relación de la electrostática clásica  $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$  ( $\vec{D}$  desplazamiento eléctrico) en una forma no local:

$$D_{\alpha}(\vec{r}) = \sum_{\beta} \int d\vec{r}' \epsilon_{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r}') E_{\beta}(r') ; \alpha, \beta = x, y, z \quad (2.2.1)$$

La no localidad de la relación entre  $\vec{D}$  y  $\vec{E}$  es debida a las correlaciones de la polarización en el espacio. La función  $\epsilon_{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r}')$  es la llamada función dieléctrica no local y refleja una cierta "estructura" del medio dieléctrico. Para un medio sin dispersión espacial (medio "local" no uniforme) se tiene (Kharkats et al. 1976):

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{-1}(\vec{r}, \vec{r}') = \delta_{\alpha\beta} \delta(\vec{r}-\vec{r}') \frac{1}{\epsilon(\vec{r})} \quad (2.2.2)$$

con lo cual (véase 2.2.1) se tiene:

$$\vec{D}(\vec{r}) = \epsilon(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) \quad (2.2.3)$$

Nuestro objetivo es obtener la función  $\epsilon(\vec{r})$ . Para ello consideraremos un ión aislado en el disolvente. En el modelo de la disolución esta no es la situación real pero, a efectos de obtener la función  $\epsilon(\vec{r})$  alrededor del ión de referencia, equivale a suponer que el campo eléctrico del ión en sus cercanías es mucho mayor que el creado por el resto de los iones. Esto será cierto en un dominio moderado de concentraciones.

Teniendo en cuenta que la proporcionalidad entre la polarización  $P$  y el campo eléctrico  $E$  deja de verificarse para campos mayores de  $10^4$  V/cm (situación alrededor de un ión), el dieléctrico (disolvente) se comporta en forma no lineal, es decir tiene lugar la saturación dieléctrica. En estas condiciones se tiene (Liszi et al., 1981; Chelkowski, 1980):

$$\vec{D} = \epsilon(E) \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + 4\pi \chi E^2 \vec{E} + \dots \quad (2.2.4)$$

donde solo aparecen potencias impares de  $\vec{E}$ ,  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica para campos débiles (es decir es una verdadera "constante"),  $\chi$  es el coeficiente de saturación dieléctrica y  $\epsilon$  es la llamada "constante" dieléctrica integral. Los efectos de no linealidad se miden generalmente por medio de la "constante" dieléctrica diferencial:

$$\epsilon_d = \frac{dD}{dE} \quad (2.2.5)$$

cuya relación con la integral es:

$$\epsilon_d = \epsilon + E \frac{d\epsilon}{dE} \quad (2.2.6)$$

Los modelos existentes para el comportamiento no lineal de un dieléctrico en un campo eléctrico (Chelkowski, 1980; Liszi et al, 1981) dan  $\epsilon$  o  $\epsilon_d$  en función del campo eléctrico.

Veamos en un caso concreto como se realizaría el cálculo. Para ello, entre las expresiones obtenidas con los diferentes modelos existentes (Ruff et al., 1980) consideraremos la dada por Grahame (1950, 1953) apoyándose en la teoría de Booth, para la  $\epsilon_d$ :

$$\epsilon_d = \frac{\epsilon_0 - n^2}{1 + bE^2} + n^2 \quad (2.2.7)$$

donde  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica del disolvente puro (para  $E = 0$ ),  $n$  el índice de refracción ( $n^2 = 1.78$  para el agua) y  $b$  es una función conocida de la temperatura. Sabiendo que  $D(\vec{r})$  tiene simetría esférica y que coincide con el campo eléctrico que crearía la carga en el vacío (Karkats, et al., 1976) tenemos que (para un catión):

$$D = \frac{e}{r^2} \quad (2.2.8)$$

Integrando la ecuación (2.2.7) se tiene:

$$D = \int_0^E \epsilon_d dE = \frac{\epsilon_0 - n^2}{\sqrt{b}} \arctan b^{1/2} E + n^2 E = \frac{e^2}{r} \quad (2.2.9)$$

resolviendo numericamente la ecuación anterior, tenemos la función  $E=E(r)$  y sustituyendola posteriormente en la (2.2.7) se obtiene finalmente la curva  $\epsilon_d = \epsilon_d(r)$ . El comportamiento extremo se puede ver directamente a partir de (2.2.7). Para grandes distancias del ión,  $E$  es pequeño y  $\epsilon_d \approx \epsilon_0$ . Para distancias pequeñas,  $E$  es muy grande, de tal forma que  $\epsilon_0 - n^2 / (1 + bE^2) \approx 0$  y  $\epsilon_d \approx n^2$ . El comportamiento general se puede ver en la figura 2.1 tomada de Laidler (1959) donde se observa además, la influencia de la carga del ión sobre la curva  $\epsilon_d = \epsilon_d(r)$ . La curva  $\xi = \xi(r)$  se obtendría empleando la ecuación (2.2.3) siguiendo un procedimiento análogo.

Aunque hemos considerado un modelo particular, los resultados extraídos de diferentes modelos (Ruff et al, 1980) para  $\xi(E)$  ó  $\epsilon_d(E)$  siguen una pauta general. El dieléctrico está saturado hasta unos 2Å y a partir de aquí el valor de  $\xi$  aumenta rápidamente hasta alcanzar el valor  $\epsilon_0$  del disolvente puro en ausencia de campo a unos 5-8 Å según los modelos.

De esta manera, alrededor de cada ión, existe una corona de dieléctrico con propiedades diferentes respecto al disolvente puro. Esta corona de dieléctrico debida principalmente, al intenso campo eléctrico del ión está bajo la acción del campo eléctrico creado por los restantes iones en la disolución. Mediante la expresión (2.1.1) podemos ver que existirá una fuerza complementaria a la puramente culombiana, debida a las interacciones entre el campo eléctrico de un ión con las zonas de existencia del gradiente dielectrico en otros.



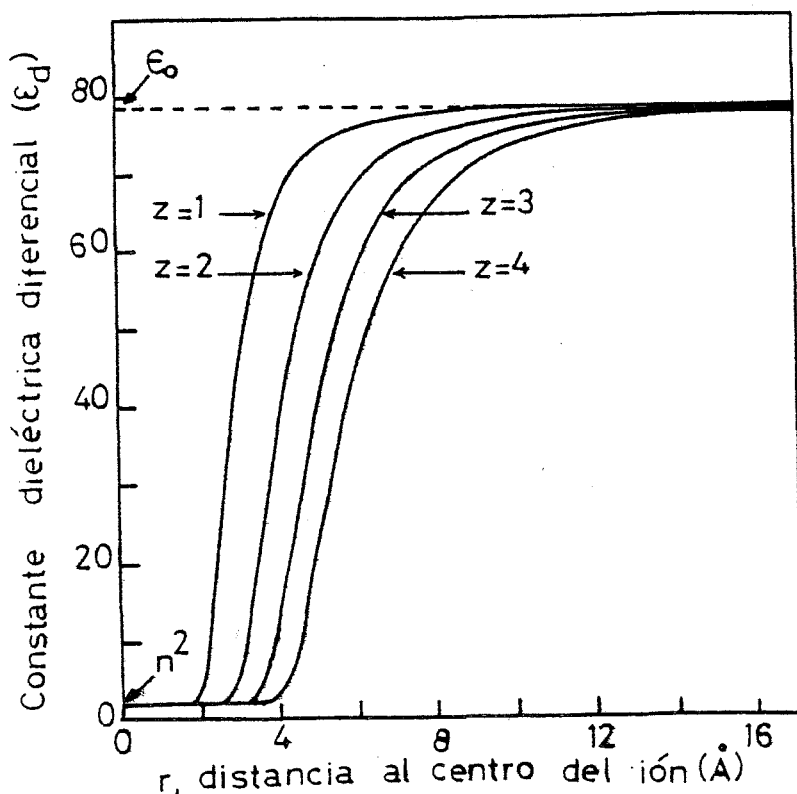


Fig. 2.1.- Variación de  $\epsilon_d$  en función de  $r$  para iones de valencia igual a 1, 2, 3 y 4. Tomado de Laidler (1959).

### 2.3.- HIPOTESIS DEL MODELO DE BAHE. CALCULO DE LA FUERZA ENTRE UN ION Y LA ZONA DE grad $\xi$ DE OTRO.

Las hipótesis en las que se apoya el modelo de Bahe (1972a; Bahe y Parker, 1975) son las siguientes:

(1) Los iones son esferas incompresibles con la capa localizada en el centro. Estos iones están distribuidos en la disolución adoptando una configuración análoga a la de un cristal.

(2) Los iones están inmersos en un dieléctrico continuo, sin estructura e incompresible. Sin embargo, en las cercanías de cada ión existe una zona con un gradiente de constante dieléctrica debido al intenso campo eléctrico que crea el propio ión.

(3) Como consecuencia de la existencia del gradiente de constante dieléctrica aparecen unas interacciones ión-ión suplementarias a las puramente coulombianas.

El cálculo de la fuerza que actúa sobre un ión se realizará integrando la expresión (2.1.1) en todo el volumen donde existe  $\rho_C$  o grad  $\xi$ . La geometría típica para el cálculo se muestra en la figura 2.2. En el volumen  $V'$  tenemos la carga del anión y en  $V''-V'$  la zona de existencia del gradiente de  $\xi$ . La fuerza total será:

$$\begin{aligned} \vec{F}_{\text{anión} + \text{corona dielec.}} &= \int_{V''} \vec{F}_V dv = \int_{V'} \vec{F}_V^{(1)} dv + \int_{V''-V'} \vec{F}_V^{(2)} dv = \\ &= \vec{F}_{\text{coul.}} + \vec{F}_{\text{ión-grad}\epsilon} \end{aligned} \quad (2.3.1)$$

La integral de  $F_V^{(1)}$  nos da la clásica ley de Coulomb y la de  $F_V^{(2)}$  el término asociado a las interacciones ión-gradiente de constante dieléctrica:

$$\vec{F}_{\text{coul.}} = \int_{V'} \rho \vec{E} dv \quad (2.3.2)$$

$$\vec{F}_{\text{ión-grad}\epsilon} = \int_{V''-V'} -\frac{1}{8\pi} \vec{E}_{\text{cación}}^2 \text{grad}\epsilon dv \quad (2.3.3)$$

la dirección de la fuerza resultante es la de la recta que une los centros de las dos cargas. El cálculo de (2.3.2) y (2.3.3) da finalmente la siguiente expresión para el módulo de la fuerza que actúa entre 2 iones  $i, j$  situados a una distancia  $R_{ij}$  (Bahe, 1972; Bahe y Parker, 1975):

$$F_{ij} = \frac{e_i e_j}{\epsilon R_{ij}^2} + \frac{1}{4\pi} \left( \underbrace{\frac{e_i^2}{\bar{\epsilon}_j^2} \left( \frac{d\epsilon}{dr} \right)_j}_{(1)} \frac{3}{4} v_j + \frac{e_j^2}{\bar{\epsilon}_i^2} \left( \frac{d\epsilon}{dr} \right)_i \frac{3}{4} v_i \right) \cdot \frac{1}{R_{ij}^4} \quad (2.3.4)$$

(1) efecto campo ión  $i$  sobre  $\text{grad}\epsilon_j$

(2) efecto campo ión  $j$  sobre  $\text{grad}\epsilon_i$

donde  $e_i, e_j$  son las cargas de los iones,  $\bar{\epsilon}_i$  y  $\bar{\epsilon}_j$  son los valores medios de la constante dieléctrica dentro de las coronas de dieléctrico correspondiente a los iones  $i, j$  cuyo volumen vale  $v_i$  y  $v_j$  respectivamente.

Son necesarios una serie de comentarios acerca de la obtención de (2.3.4). Como se observa, en el término que nos da la ley de Coulomb se emplea la constante dieléctrica del disolvente puro. El segundo término ( $\propto R^{-4}$ ) se supone que  $(d\epsilon/dr)$  es constante para cada ión, no dependiendo de  $r$  (véase la figura 2.3). Esto equivale a desprestigiar los efectos de borde que se observan en la figura 2.1 cuando  $\epsilon \rightarrow \epsilon_0$ . Finalmente, se ha supuesto que  $r + \rho \ll R$  y  $r \ll R$ . Estamos excluyendo el solapamiento de las coronas del dieléctrico de los dos iones, así como el cambio de  $(d\epsilon/dr)$  que tiene lugar a las distancias interiónicas pequeñas. Los efectos de todas estas aproximaciones deben ponerse de manifiesto a concentraciones moderadamente elevadas. La comparación con la experiencia permitirá precisar este aspecto.

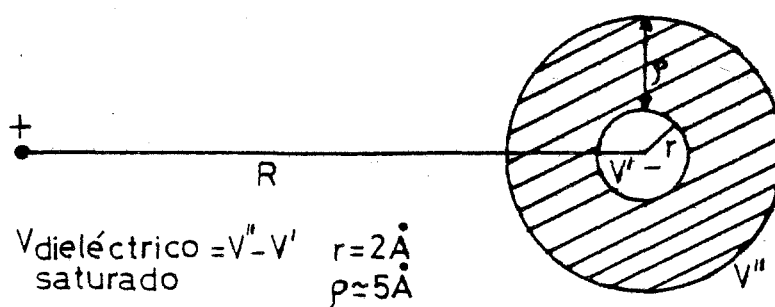


Fig. 2.2.- Geometría típica de las interacciones ión-gradiente de constante dieléctrica. El anión de radio  $r$  está rodeado por una corona de dieléctrico saturado, de espesor  $\rho$ . Ambos se encuentran bajo la influencia del campo eléctrico del catión situado a una distancia  $R$  del centro del anión.

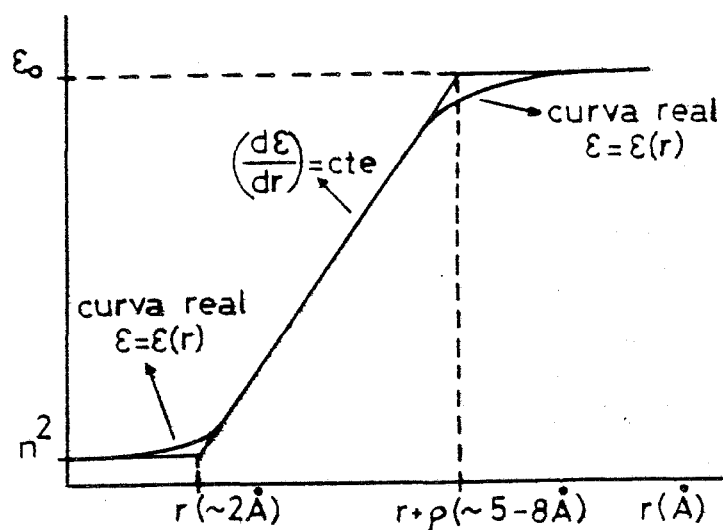


Fig. 2.3.- Comparación (cualitativa) entre la curva real de  $\epsilon = \epsilon(r)$ , y la aproximación realizada por Bahe.

## 2.4.- EVALUACION DE LA ENERGIA TOTAL DEL SISTEMA: POTENCIAL QUIMICO DE EXCESO

Con la ayuda de la expresión (2.3.4) se calcula el trabajo necesario para llevar dos iones sumergidos en el dieléctrico desde una distancia infinita a una separación determinada entre ellos que se corresponde con la concentración de la disolución. Posteriormente sumando para todas las parejas de iones obtenemos el trabajo total necesario para crear la distribución iónica final. La utilización de la hipótesis (1) del modelo de Bahe acerca de la distribución espacial de los iones permite utilizar las técnicas análogas a las empleadas por Madelung en el estado sólido. A continuación, mediante el proceso de carga de Guntelberg (Bahe y Parker, 1975) se obtiene el llamado potencial químico de exceso  $\mu^E$ , (Morel, 1980) definido por:

$$\mu = \mu^{\circ} + \nu RT \ln x + \mu^E \quad (2.4.1)$$

donde  $\mu$  es el potencial químico del soluto en la disolución,  $\mu^{\circ}$  el potencial químico en el estado de referencia,  $\nu = \nu_+ + \nu_-$  el número de iones que aparecen al disociarse la "molécula" del electrolito, R la constante de los gases, T la temperatura termodinámica y x la fracción molar del soluto. El potencial químico de exceso está asociado a las interacciones que existen entre los iones en la disolución. La obtención de  $\mu^E$  por medio del proceso de carga de Guntelberg da la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \frac{\mu^E}{N_0} = & - \frac{Mz_+z_-e^2}{\epsilon} \frac{1}{R} + \left[ \frac{\nu_+}{2} \frac{B_+''}{16\pi} \frac{e_-^2}{\bar{\epsilon}_+^2} \left( \frac{d\epsilon}{dr} \right)_+ \nu_+ + \right. \\ & \left. + \frac{\nu_-}{2} \frac{B_-''}{16\pi} \frac{e_+^2}{\bar{\epsilon}_-^2} \left( \frac{d\epsilon}{dr} \right)_- \nu_- \right] \frac{1}{R^3} \end{aligned} \quad (2.4.2)$$

con  $e_+ = z_+ e$ ,  $e_- = z_- e$  las cargas de los iones,  $N_0$  el número de Avogadro, M la constante de Madelung y  $B_+''$ ,  $B_-''$  los análogos a la constante de Madelung para las interacciones ión-gradiente de constante dieléctrica. Los restantes símbolos ya se han definido anteriormente, R es la distancia mínima entre un catión y un anión para una estructura dada. La relación general entre R y la concentración es:

$$R^{-1} = a_M \left( \frac{N_0}{1000} \right)^{1/3} c^{1/3} \quad (2.4.3)$$

donde c es la concentración en mol.dm<sup>-3</sup> y  $a_M$  es un coeficiente que depende de la geometría de la estructura particular considerada para la disolución. Mediante la expresión del potencial químico de exceso en función del coeficiente de actividad en la escala de fracciones molares  $f_{\pm}$  (Morel, 1980):

$$\mu^E = \nu RT \ln f_{\pm} \quad (2.4.4)$$

y utilizando (2.4.2) y (2.4.3) se tiene finalmente:

$$\ln f_{\pm} = -Ac^{1/3} + Bc \quad (2.4.5)$$

con

$$A = \frac{Mz_+z_-e^2N_0}{\nu RT\epsilon} a_M \left( \frac{N_0}{1000} \right)^{1/3} \quad (2.4.6)$$

$$B = \frac{N_0 B''}{\nu RT} a_M^3 \left( \frac{N_0}{1000} \right) \quad (2.4.7)$$

donde  $B''$  corresponde al término entre corchetes en la expresión (2.4.2).

La obtención de la expresión (2.4.5) para  $f_{\pm}$  y el estudio de su dependencia con la concentración, permite realizar el análisis termodinámico del modelo de Bahe al comparar sus resultados con los experimentales. Este estudio será el que llevaremos a cabo en los capítulos siguientes.

### 3. POTENCIAL QUIMICO DEL SOLUTO: COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

### 3.1.- INTRODUCCION

Como se ha visto en el capítulo anterior, el modelo de Bahe parte de la hipótesis de una distribución cuasicristalina de los iones en la disolución. Teniendo en cuenta las interacciones coulombianas y las ión-gradiente de Constante dieléctrica, obtiene una expresión para el coeficiente de actividad en la escala de fracciones molares  $f_{\pm}$ .

El análisis de la validez de las hipótesis acerca de la estructura e interacciones existentes en la disolución requiere la comparación exhaustiva con la experiencia. Como consecuencia, se obtendrá el dominio de validez del modelo y, lo que es más importante, su posterior mejora gracias a un cuidadoso análisis de los resultados obtenidos.

En este trabajo pretendemos realizar un análisis puramente termodinámico del modelo teniendo en cuenta el efecto de la temperatura, concentración y tipo de soluto. El disolvente considerado será el agua debido a que las disoluciones acuosas de electrolitos son las mejor estudiadas experimentalmente. En estudios posteriores deberán incluirse otros disolventes y discutir los resultados en función de su estructura y propiedades físicas.

También interesa discutir los errores de tipo experimental así como los debidos al tratamiento numérico de los datos, pues esto afecta a las conclusiones que se puedan extraer. Para ello es necesario utilizar el mayor número de magnitudes termodinámicas susceptibles de medición directa. Así se consiguen eliminar en lo posible los errores mencionados anteriormente. Además, pueden existir magnitudes termodinámicas más sensibles a las interacciones y estructura existentes en la disolución. Por consiguiente dichas magnitudes nos suministrarán una información más detallada. Todo lo comentado anteriormente, irá siendo desarrollado a lo largo de este trabajo con mayor detalle.

La primera magnitud que discutiremos será la entalpía libre de Gibbs de exceso,  $G^{ex} = G - G^{id}$ , que, por mol de electrolito se escribe (Robinson & Stokes 1970; Harned & Owen, 1958, Stokes, 1979):

$$G^{ex} = \nu RT \left[ \ln \gamma_{\pm} - \phi + \frac{55.1}{\nu m} \ln \left( 1 + \frac{\nu m}{55.1} \right) \right] \quad (3.1.1)$$

donde  $\nu$  es el número de moles de iones por mol de sal suponiendo disociación completa,  $m$  la molalidad,  $\gamma_{\pm}$  el coeficiente de actividad en la escala de molalidades,  $\phi$  el coeficiente osmótico,  $R$  la constante de los gases y  $T$  la temperatura Kelvin. El análisis de  $G^{\text{ex}}$  requiere el de  $\ln \gamma_{\pm}$  y  $\phi$ . El primero está directamente relacionado con  $\ln f_{\pm}$ , resultado que se obtiene del modelo de Bahe. El segundo,  $\phi$ , relacionado con el potencial químico del disolvente puede obtenerse a partir de  $\ln \gamma_{\pm}$  a través de la correspondiente integración de la ecuación de Gibbs-Duhem.

En este capítulo estudiaremos el modelo de Bahe a través del potencial químico del soluto. Consideraremos las disoluciones acuosas de haluros alcalinos a 25°C. Esto nos permitirá analizar la influencia del tipo de soluto y de la concentración. En el caso de las disoluciones acuosas de NaCl y KCl extenderemos el análisis al intervalo de temperaturas 0-100°C que nos permitirá analizar el efecto desorganizador de la agitación térmica sobre la configuración espacial de los iones en la disolución. A medida que se vayan obteniendo para otras sales datos experimentales en función de la temperatura y concentración, el análisis del modelo de Bahe y otros podrá ampliarse a su vez.

En el trabajo original de Bahe (1972,a) solo se consideraron 9 solutos diferentes del tipo 1-1 (electrolito que se disocia en dos iones univalentes) y todos a 25°C. Además el método de tratamiento utilizado originalmente por el autor, era aproximado y en un trabajo posterior (Bahe et al., 1975) fue mejorado al tratar electrolitos del tipo 2-1 y 1-2. Nuestro análisis de  $\ln \gamma_{\pm}$  para los haluros alcalinos se basa en el método recomendado finalmente por Bahe et al. en 1975.

### 3.2.- LEY LIMITE PARA $\ln f_{\pm}$ . CALCULO DE LAS PENDIENTES LIMITES EN FUNCION DE LA TEMPERATURA - PARA LAS ESTRUCTURAS fcc Y bcc.

El modelo de Bahe obtiene a la siguiente expresión para  $\ln f_{\pm}$ :

$$\ln f_{\pm} = -Ac^{1/3} + Bc \quad (3.2.1)$$

El primer término ( $-Ac^{1/3}$ ) corresponde a las interacciones coulombianas entre los iones en la disolución predominante a bajas concentraciones, depende del tipo de estructura, de la carga de los iones, de la constante dieléctrica del disolvente y de la temperatura. El segundo término ( $Bc$ ), preponderante a concentraciones elevadas, engloba las interacciones no coulombianas relacionadas con la interacción ión-gradiente de constante dieléctrica.

Cuando la concentración de la disolución disminuye, la contribución del 2º término es despreciable frente a la del primero y se obtiene lo que se denomina el comportamiento límite para  $\ln f_{\pm}$  según el modelo de Bahe.

$$\ln f_{\pm} \simeq -Ac^{1/3}, \quad c \rightarrow 0 \quad (3.2.2)$$



Además en este límite  $c \approx \rho_0 m$ , donde  $\rho_0$  es la densidad del disolvente puro y  $m$  la molalidad (mol/kg) de la disolución. El coeficiente  $A$  constituye la pendiente límite (vs.  $c^{1/3}$ ) para  $\ln f_{\pm}$ .

Para poder realizar el análisis del modelo de Bahe a través de la comparación de (3.2.1) y (3.2.2) con la experiencia necesitamos conocer los valores de  $A$  y  $B$  en función de la temperatura, disolvente y tipo de soluto. En este apartado vamos a considerar el cálculo de  $A$  y la posible comprobación experimental de la ley límite (3.2.2).

El modelo de Bahe proporciona para  $A$  la siguiente expresión:

$$A = \frac{M z_+ z_- e^2 N_0}{\sqrt{RT} \epsilon} a_M \left( \frac{N_0}{1000} \right)^{1/3} \quad (3.2.3)$$

donde el significado de cada símbolo es el explicado en el capítulo 2. Para poder realizar el cálculo de  $A$  necesitamos conocer el tipo de estructura de los iones en la disolución y, por consiguiente los valores de  $M$  y  $a_M$ . Para el tratamiento de los haluros alcalinos se han utilizado (Bahe, 1972<sup>M</sup>; a; Ruff, 1978) las estructuras fcc y bcc\* respectivamente. Asimismo los resultados obtenidos con el tratamiento de los volúmenes molares parciales de las disoluciones de haluros alcalinos en agua a 25°C (Harned & Owen, 1958) sugieren una de las dos estructuras anteriores según el tipo de soluto. En este trabajo se han utilizado ambas estructuras para el cálculo de  $A$  en todo el intervalo de temperaturas 0-100°C. Para ello se tiene que  $M(\text{fcc}) = 1.747576$ ,  $a_M^{\text{fcc}} = \sqrt[3]{2}$ ,  $M(\text{bcc}) = 1.762670$  y  $a_M^{\text{bcc}} = 2/\sqrt[3]{3}$  (Greenwood, 1970).

La elección de los valores de  $\epsilon$  para el agua en el dominio 0-100°C es muy crítica. La influencia en el cálculo de  $A$  de los diferentes conjuntos de valores que existen en el dominio de temperaturas considerado es muy reducida. Sin embargo el cálculo de las pendientes límites para la entalpía y la capacidad calorífica donde intervienen  $(\partial \epsilon / \partial T)_p$  y  $(\partial^2 \epsilon / \partial T^2)$  muestra diferencias importantes según los valores que se utilicen. Nosotros hemos seguido el análisis de este problema realizado por Clarke et al. (1980). En su trabajo evalúan las pendientes límites para el coeficiente de actividad, osmótico, la entalpía relativa molar parcial y la capacidad calorífica según la teoría de Debye-Hückel. Obtienen una ecuación que nos permitirá obtener  $\epsilon = \epsilon(T)$  que será la que utilizaremos. Al mismo tiempo estudiaremos la influencia de los datos de  $\epsilon$  de otros autores, sobre los valores de  $A$  para el modelo de Bahe que nos permitirá obtener la incertidumbre con la que podemos conocer  $A$ .

Los valores de las constantes universales ( $R, N_0, e$ , etc.) que hemos utilizado son los recomendados internacionalmente (McGlashan, 1979). Asimismo la notación de las diferentes magnitudes se ceñirá en lo posible a lo recomendado por la IUPAC y la IUPAP (McGlashan, 1979; UIQPA - UIPAC, 1981).

La expresión de la ley límite para  $\ln \gamma_{\pm}$  ( $\gamma_{\pm}$ , coeficiente de actividad en la escala de molalidades según la teoría de Debye-Hückel, utilizado por Clarke et al. es:

\* fcc ≡ cúbica centrada en las caras; bcc ≡ cúbica centrada en el cuerpo.

$$\ln \gamma_{\pm} = -3A_{DH} m^{1/2} \quad (3.2.4)$$

De los valores de  $A_{DH}$  se puede calcular  $\epsilon$  mediante la expresión:

$$\epsilon = \left( \frac{A_{DH}^*}{A_{DH}} \right)^{2/3} \frac{\rho_0^{1/3} \cdot 10}{T}$$

donde  $A_{DH}^* = 44290.755$  no depende ni de la temperatura ni de la presión. Para  $\rho_0$ , densidad del agua, se han utilizado la tabulación de Kell (1967) A partir del error de  $A_{DH}$  a cada temperatura se puede obtener el error de  $A$ ,  $\Delta A$  a partir de la expresión:

$$\Delta A = \frac{2}{3} \frac{A}{A_{DH}} \Delta A_{DH} \quad (3.2.5)$$

Los valores de  $A$  para las estructuras fcc y bcc se han calculado cada 5°C y los resultados se encuentran en la tabla III.1 y su variación con la temperatura se representa en la figura 3.1. El cálculo del error de  $A$  a través de la expresión (3.2.5) indica que podemos dar  $A$  con seis cifras decimales.

En la figura 3.2 se han representado el % de diferencia de los valores de  $A$  calculados con  $\epsilon$  de otros autores respecto los valores de  $\epsilon$  utilizados en este trabajo. Para una estructura tipo fcc. Como se puede ver la diferencia se encuentra dentro del 0.5%, dependiendo de cada autor la mayor o menor discrepancia. Es de notar que esta aumenta a temperaturas  $\lesssim 5^\circ\text{C}$  desde unos  $80^\circ\text{C}$  hasta  $100^\circ\text{C}$ , es decir a medida que nos aproximamos a un cambio de fase del disolvente puro.

La comprobación experimental directa del dominio de validez de la ley límite (3.3.2) es difícil. Por una parte el coeficiente de actividad no se mide directamente, sino que es necesario extrapolar los resultados a concentración cero. Esto se realiza generalmente, según diferentes versiones que se apoyan en la teoría de Debye-Hückel. Esta teoría de una ley que se comporta como  $\propto c^{1/2}$  cuando  $c \rightarrow 0$  en vez de  $c^{1/3}$  según el modelo de Bahe. Por consiguiente, los valores están afectados del tipo de extrapolación lo que emmascara el dominio de validez así como los valores de  $A$  que se obtengan experimentalmente, a efectos de compararlos con los obtenidos teóricamente (expresión 3.2.3).

Distintos autores (Lietzke et al, 1968; Fuoss, erratum art. anterior, 1968; Glueckauf, 1959; Frank y Thompson 1959a, 1959b; Rasaiah, 1973; Robinson & Stokes, 1955, Desnoyers et al, 1964) han utilizado, con variantes diversas un comportamiento del tipo

$$\ln \gamma_{\pm} = a - bc^{1/3} \quad (3.2.6)$$

t(°C)	A(fcc)	A(bcc)
0	.647046	.598136
5	.650363	.601203
10	.653854	.604429
15	.657503	.607802
20	.66131	.611322
25	.665283	.614995
30	.669421	.618820
35	.673729	.622802
40	.678207	.626942
45	.682871	.631253
50	.687715	.635731
55	.692746	.640382
60	.697975	.645216
65	.703405	.650235
70	.709041	.655445
75	.714891	.660853
80	.720962	.666465
85	.727258	.672285
90	.733784	.678318
95	.740547	.684569
100	.747553	.691046

Tabla III.1.- Valores de A(fcc,bcc) en  $(\text{mol}^{-1}\text{dm}^3)^{1/3}$  a diferentes temperaturas. La constante dieléctrica se obtuvo a partir de las pendientes de la teoría de Debye-Hückel tabuladas por Clarke et al. (1980).

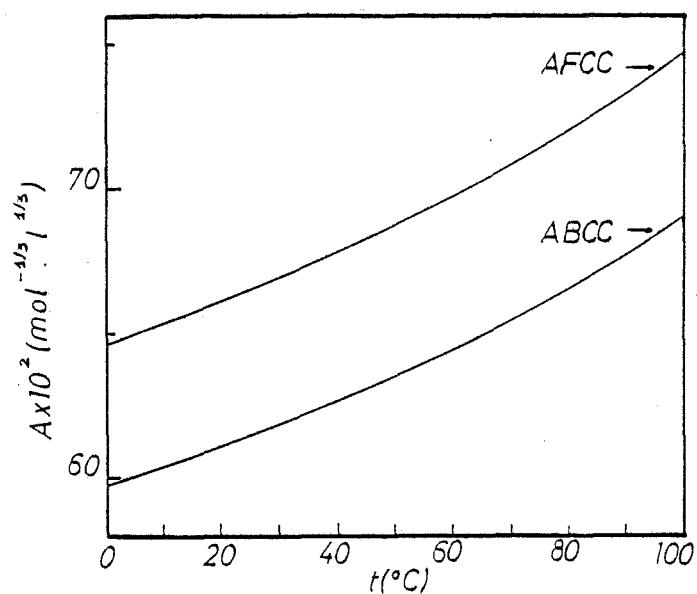


Fig. 3.1.- Variación de  $A(\text{fcc})$  y  $A(\text{bcc})$  con la temperatura en el intervalo 0-100°C.

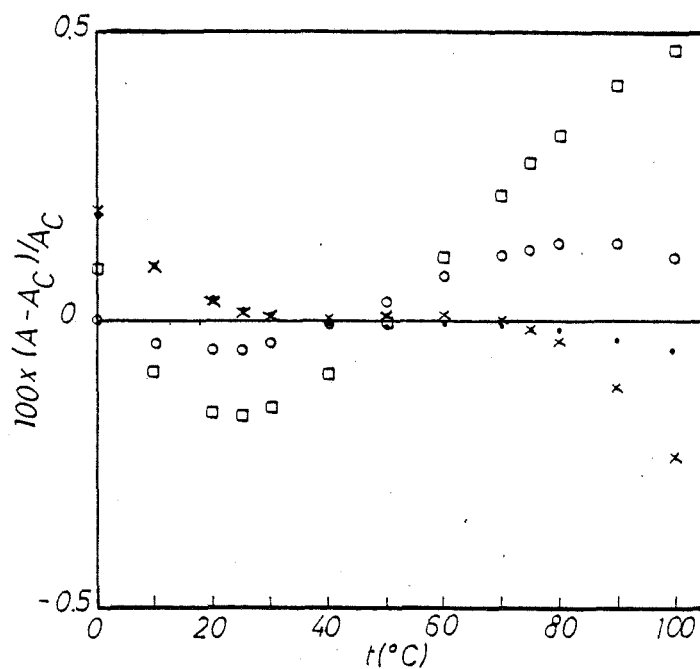


Fig. 3.2.- Discrepancia (en %) de los valores de  $A(\text{fcc})$  calculados con de diferentes autores con respecto a los obtenidos utilizando la de Clarke y Glew (1980).

- (●) - Malmberg et al. (1956)
- (x) - Dunn et al. (1969)
- (○) - Owen et al. (1961)
- (◻) - Uematsu et al. (1980)

donde  $a$  es una constante que corrige la extrapolación según la teoría de Debye-Hückel y  $b$  debe corresponder a nuestra pendiente límite. Los valores de  $b$  se sitúan alrededor de los calculados teóricamente dependiendo del tipo de tratamiento y soluto utilizado. Los tratamientos de Lietzke et al (1968) y Hurlen (1980) muestran que, en el dominio en el cual se observa un comportamiento del tipo (3.2.2) es satisfactorio utilizar los valores de  $A$  calculados teóricamente a través de la expresión (3.2.3) obtenida bajo el supuesto de poco "desorden" en la estructura espacial de los iones. Ofrecen un fuerte apoyo a todo lo comentado, los resultados de Griffiths et al (1981) en donde se obtienen los valores de las constantes de Madelung a partir del estudio por espectroscopía de disoluciones acuosas de LiCl, NaCl, KCl y CsCl. Resulta un buen acuerdo a 25°C con la teoría.

Los comentarios anteriores están referidos a disoluciones acuosas y a 25° C. Parece razonable que a medida que la temperatura aumente el dominio de validez de (3.2.2) disminuya y que empeore la concordancia entre los valores de  $A$  experimentales y calculados. El efecto del tipo de disolvente considerado también puede ser importante en este aspecto.

En este trabajo se utilizarán los valores de  $A$  calculados teóricamente (tabla 3.1) en el dominio 0-100 °C. El tipo de estructura (fcc o bcc) se decidirá en función del mejor acorde con la experiencia. Bahe (1972,a), por ejemplo, utilizó la estructura fcc, mientras que un modelo análogo, Ruff (1977) empleó una del tipo bcc. Sin embargo en sus trabajos no consideraron todos los haluros alcalinos y con ello el efecto del soluto en la posible configuración de los iones en la disolución. La publicación (Hamer et al, 1972) de la compilación completa de los "mejores" valores de  $\ln \gamma_{\pm}$  para todos los electrolitos 1-1 en agua a 25°C en función de la concentración, nos permitirá analizar con detalle el problema del tipo de estructura asociada a la disolución.

### 3.3.- ANALISIS DIRECTO DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD: METODO

Para poder aplicar la ecuación (3.2.1) se requieren los valores de  $A$  y  $B$ . El cálculo de  $A$  ya ha sido expuesto en el apartado anterior. En cuanto a la determinación de  $B$ , en el formulismo desarrollado por Bahe (1972a, 1975) se ajusta mediante los datos experimentales. Así se soslaya el relativo desconocimiento de la dependencia entre la constante dieléctrica y la distancia al centro del ión. De esta forma se consigue: 1) Establecer el rango de validez del modelo, supuesto que  $B$  es constante e independiente de la concentración; 2) Relacionar los valores obtenidos con los distintos electrolitos, disolventes y temperaturas, permitiéndonos extraer en consecuencia información sobre el gradiente de constante dieléctrica y su dependencia con los parámetros mencionados anteriormente.

Existe la posibilidad de hacer una estima del valor de  $B$  (Bahe, 1972a) o incluso, obtener una dependencia más o menos aproximada con la concentración (Ruff, 1977). Sin embargo, con nuestro actual estado de conocimientos parece más adecuado someter el modelo de Bahe, o análogos, al contraste con la experiencia y posteriormente, en vista de los resultados extender en lo posible el modelo. Esta es la línea que se seguira en el presente trabajo.

La obtención de B a partir de los datos experimentales puede realizarse de dos formas. La primera consiste en utilizar los valores tabulados de los coeficientes de actividad. Sin embargo como ya hemos comentado anteriormente, pueden estar afectados por el tipo de tratamiento numérico. Habitualmente se obtienen a partir de una extrapolación a dilución infinita con ayuda de las diversas formas extendidas de la teoría de Debye-Hückel. Es decir, no tenemos datos experimentales directos y su suavizado puede enmascarar los resultados.

La segunda alternativa consiste en utilizar los datos experimentales directos en función de la temperatura y concentración, como son presión de vapor, fuerza electromotriz, etc.

Hemos considerado la primera posibilidad para el estudio de los haluros alcalinos a 25°C. Sin embargo, en el caso del NaCl y el KCl en el dominio de temperaturas 0-100 °C, hemos realizado un estudio lo más exhaustivo posible mediante el segundo método. Para estas dos sales, las medidas existentes son numerosas mientras para el resto de los haluros alcalinos son todavía muy incompletas. Los resultados obtenidos para estas dos sales en función de la temperatura podrán así, ser comparadas con un estudio previo realizado en el mismo intervalo de temperaturas con valores tabulados del coeficiente de actividad (Gómez Estévez et al., 1983).

Los valores de los coeficientes de actividad tabulados  $\gamma_{\pm}$ , se dan generalmente en la escala de molalidades y están relacionados con  $f_{\pm}$  a través de la relación (Harned & Owen, 1958; Robinson & Stokes, 1955):

$$f_{\pm} = \gamma_{\pm} \left( 1 + \frac{\nu m M_1}{1000} \right) \quad (3.3.1)$$

donde m es la molalidad y  $M_1$  el peso molecular del disolvente. Teniendo en cuenta (3.3.1) y la expresión del  $\ln f_{\pm}$  según el modelo de Bahe (3.2.1) podemos definir Y mediante:

$$Y \equiv \ln \gamma_{\pm} + A c^{1/3} + \ln \left( 1 + \frac{\nu m M_1}{1000} \right) = B c \quad (3.3.2)$$

Si representamos Y en función de C y el modelo es correcto, deberemos obtener una recta que pasa por el origen con pendiente B. El valor de C a partir del cual el comportamiento deja de ser lineal constituye el límite de validez del modelo para representar los coeficientes de actividad para un electrolito en un disolvente y temperatura dados.

Como los datos están tabulados en la forma  $\gamma_{\pm} = \varphi(m)$  debemos conocer para cada sal, la función  $C = f(m, T)$ . En este trabajo se ha utilizado la relación de Harned y Owen (1958):

$$c = \rho_0 m + B' m^2 + C' m^3 \quad (3.3.3)$$

donde  $\rho_0$  es la densidad del disolvente puro a cada temperatura y  $B'$ ,  $C'$  se ajustan a los datos experimentales a cada temperatura. Los detalles acerca de la expresión (3.3.3) y los valores de interés para las disoluciones consideradas en este trabajo se encuentran en el Anexo 1.

### 3.4.- APLICACION AL TRATAMIENTO DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE LOS HALUROS ALCALINOS A 25°C EN TODO EL DOMINIO DE CONCENTRACIONES

Se han estudiado todas las disoluciones acuosas de los haluros alcalinos a 25°C con excepción del LiF que es una sal muy insoluble y para la cual no existen datos de  $\gamma_{\pm}$ , ni en la publicación del National Bureau of Standards realizada por Hamer y Wu (1972), ni en el libro de Mikulín (1968) donde recopila los trabajos de la escuela Rusa. En cuanto a las restantes propiedades termodinámicas que estudiaremos, la entalpía y el calor específico, solo existen dos medidas realizadas por Lange y colaboradores (Parker, 1965) de calores de dilución a concentraciones muy bajas y ninguna del calor específico. Por consiguiente no consideraremos las disoluciones de LiF en todo este trabajo.

Hemos utilizado los valores tabulados de Hamer y Wu (1972) siguiendo el método comentado en el apartado 3.3. Los datos se ajustan a una curva del tipo:

$$Y = Bc + \sigma \quad (3.4.1)$$

donde  $\sigma$  es el valor de  $Y$  cuando  $c = 0$ . Hemos utilizado en primer lugar una estructura tipo fcc. En las figuras 3.3 a la 3.11 se representan los puntos calculados así como las rectas ajustadas por mínimos cuadrados. En la tabla III.2 se dan los valores de  $B$ ,  $\sigma$ , el coeficiente de correlación  $r$ , la máxima molalidad para la cual el modelo de Bahe está de acuerdo con la experiencia ( $m_{\max.}$ ) y el cociente  $m_{\max.} / m_{\text{sat}}$ , que nos da una idea del grado de cobertura, en concentración, del modelo estudiado.

Como se puede observar en las figuras y en la tabla III.2 el modelo es bastante satisfactorio en general. La linealidad es muy buena hasta concentraciones moderadamente altas, llegando incluso hasta la saturación (NaF, KCl y RbCl). Sin embargo los haluros de Rb y Cs con excepción de los fluoruros muestran propiedades "anómalas" (desde el punto de vista del modelo de Bahe). La anomalía es muy acusada para las sales de Cs, en especial a concentraciones bajas. El CsCl y CsBr para las cuales fuera de  $c \sim 0$ , parecen existir dos zonas con pendientes,  $B$ , diferentes (Veánse las figuras 3.10 y 3.11). Un comportamiento anómalo de este tipo aparece en un trabajo de Hurlen (1980) donde estudia la función  $G^{\text{ex}}$  (fórmula 3.1.1) con un tratamiento empírico que recuerda al de Bahe aunque no lo cita en su trabajo (el modelo de Bahe, 1972, es anterior al de Hurlen). De todo lo anterior deducimos que la hipótesis de la constancia de  $B$  es buena en un intervalo amplio de concentraciones, aunque no suficiente para representar el coeficiente de actividad en todo el dominio de existencia de la disolución.

Los valores de  $B$  obtenidos son todos inferiores a 0.6 y como puede observarse para un catión dado, el valor de  $B$  disminuye (en general) a

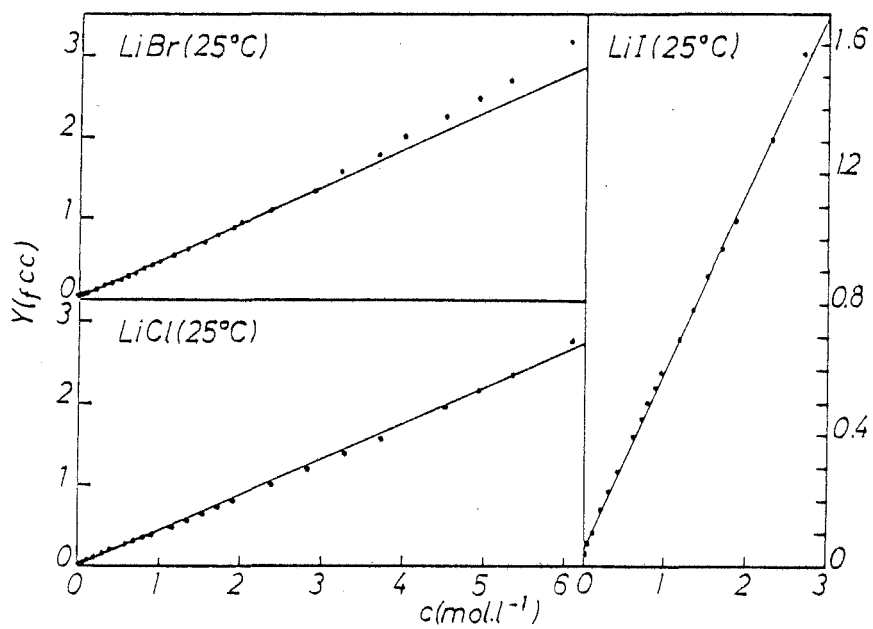


Fig. 3.3

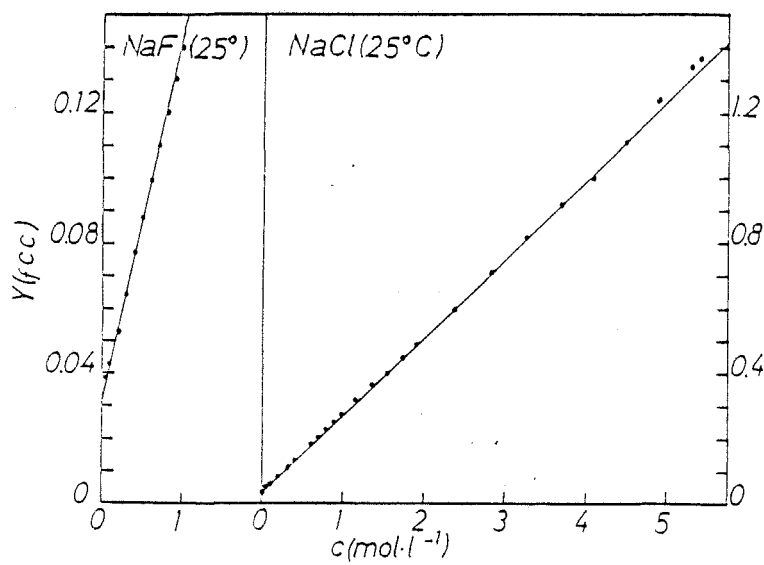


Fig. 3.4



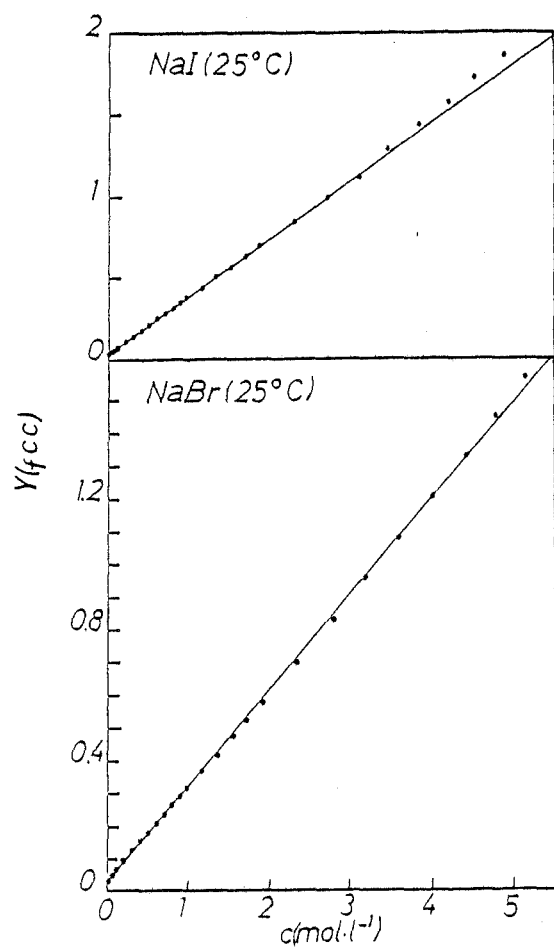


Fig. 3.5

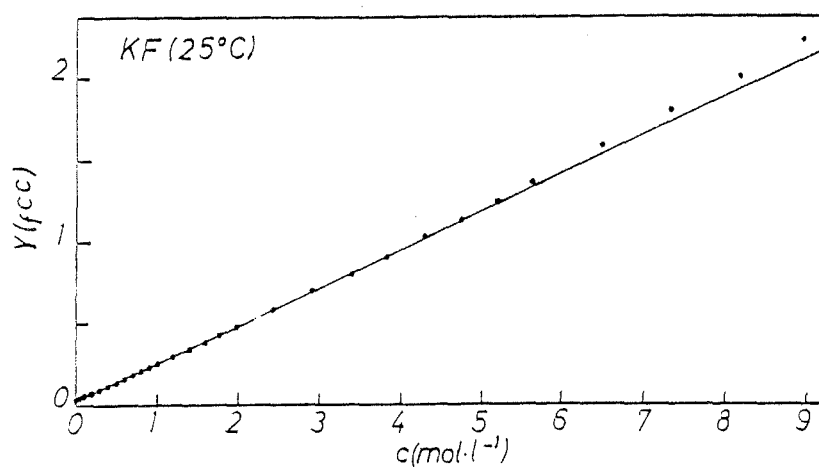


Fig. 3.6

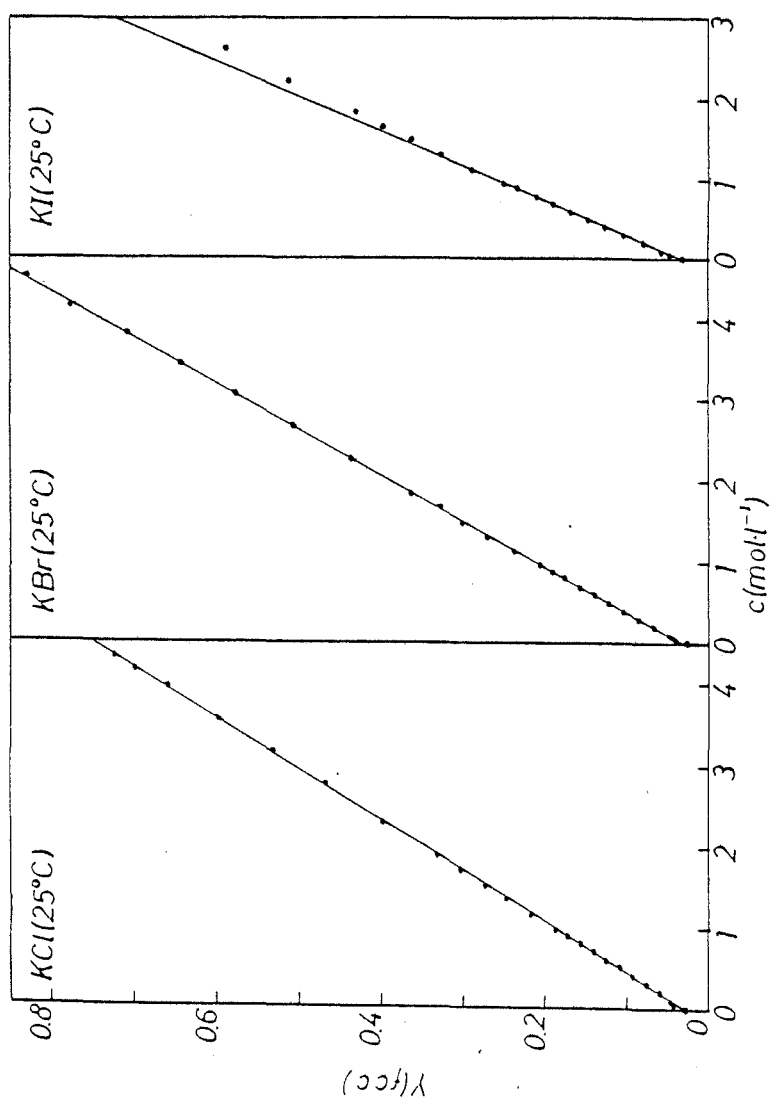


Fig. 3.7

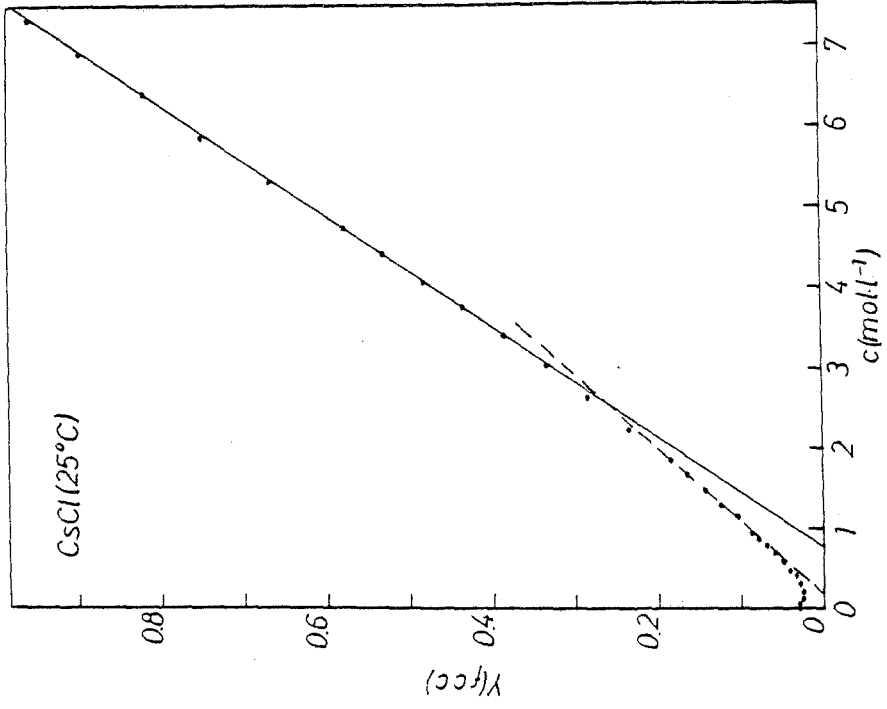


Fig. 3.11

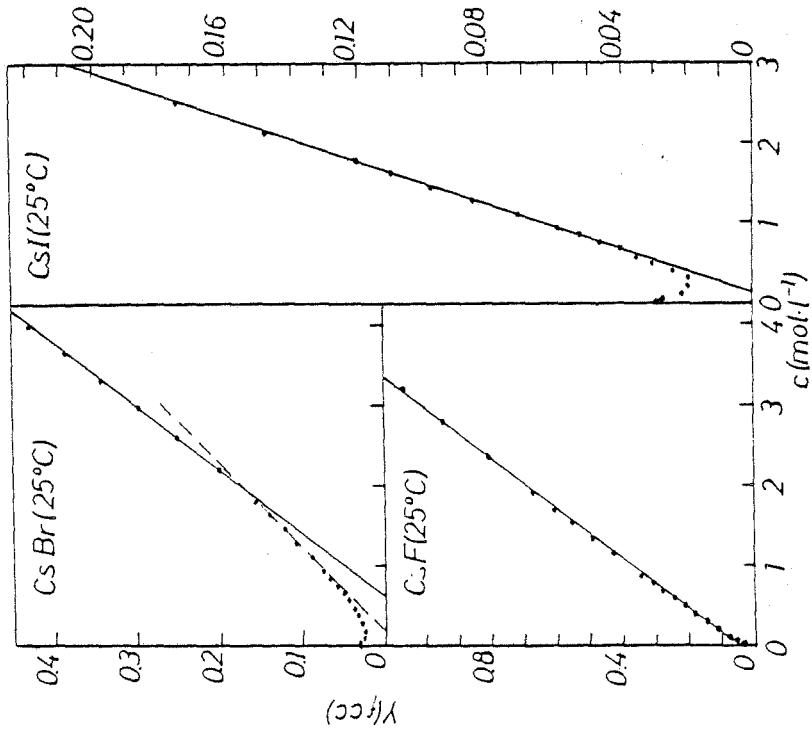


Fig. 3.10

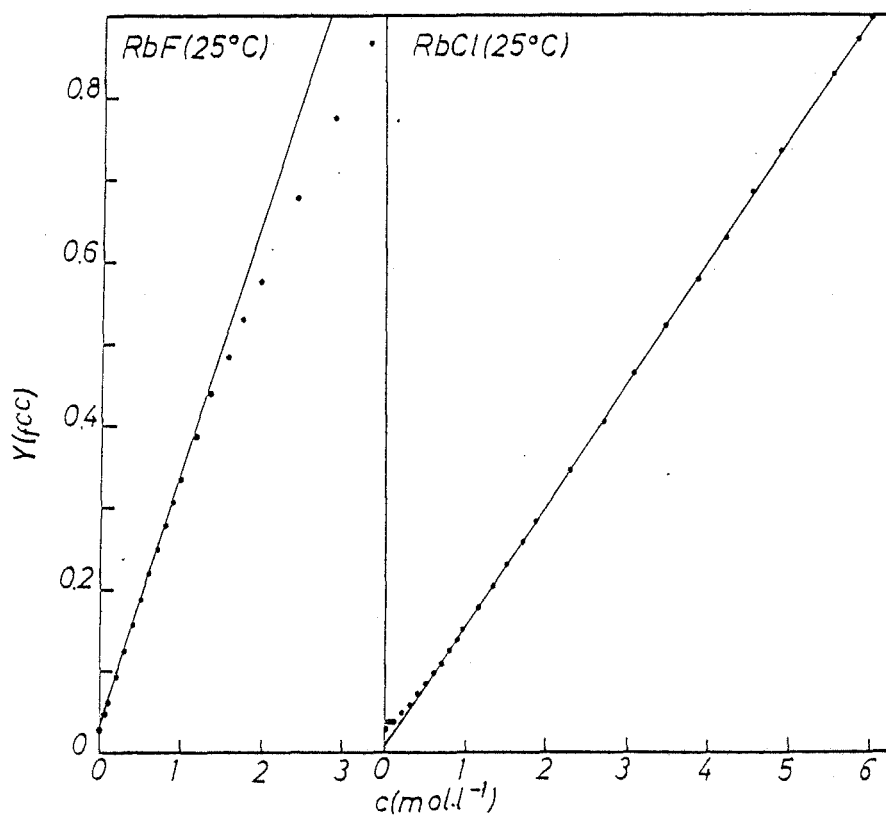


Fig. 3.8

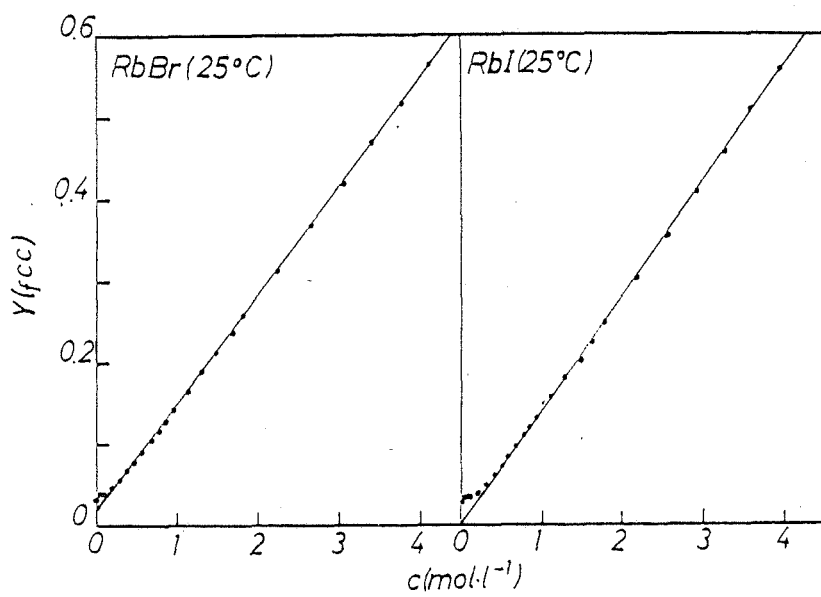


Fig. 3.9

Soluto	$B^{(1)}$ (Pend.)	$\delta(Y(c=0))$	r	$m_{\max}^{(2)}$	$m_{\min}^{(2)}$	$m_{\max}/m_{\text{sat}}^{(3)}$
LiCl	.421996	.026148	.9996	5.5	.02	.286
LiBr	.459679	.033296	.9998	3.0	.02	.151 <sup>(4)</sup>
LiI	.542418	.068853	.9992	2.5	.02	.205 <sup>(4)</sup>
NaF	.109520	.033509	.9991	.983	.02	1.0
NaCl	.238936	.039428	.9999	5.0	.02	.814 <sup>(5)</sup>
NaBr	.291651	.035371	.9998	5.0	.02	.545 <sup>(5)</sup>
NaI	.354877	.040123	.9999	4.0	.02	.326
KF	.235399	.027112	.9999	6.0	.02	.342
KCl	.159815	.033079	.9999	4.83	.02	1.0
KBr	.174859	.038321	.9999	5.5	.02	.959
KI	.222982	.038954	.9998	1.6	.1	.179
RbF	.309883	.034310	.9998	1.4	.1	.063
RbCl*	.147173	.010609	.9999	7.78	.4	1.0
RbBr*	.133444	.015077	.9999	5.0	.2	.726
RbI *	.138348	.003599	.9997	5.0	.4	.651
CsF	.324627	.053823	.9998	3.5	.05	.098
CsCl*	.106580	.014276	.9995	2.5	.6	.220
	.145498	.107479	.9999	2.5	11.0	.967
CsBr*	.093261	.013466	.9988	2.0	.7	.345
	.129179	.084879	.9999	2.0	5.0	.862
CsI*	.071307	.005862	.9997	3.0	.5	.901

Tabla III.2.- Resultados del tratamiento de  $\ln \gamma_{\pm}$ . Valores tabulados por Hamer & Wu según el modelo de Bahe: Haluros alcalinos a 25°C (298.15K) Estructura fcc. (1) B en  $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ; (2)  $m_{\max}$ ,  $m_{\min}$ , molalidades máxima y mínima de validez del modelo utilizando  $\ln \gamma_{\pm}$ ; (3)  $m_{\text{sat}}$  = molalidad de saturación a 25°C. Valores de  $m_{\max}$  tomados de Mikulín (1968) y Hamer & Wu (1972); (4)  $m_{\text{sat}}$  del  $\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; (5)  $m_{\text{sat}}$  del  $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; (\*) Sales que manifiestan un comportamiento anómalo cerca de  $c \sim 0$ .

medida que aumenta el radio del anión. Los valores de  $\delta$  son todos mayores que cero con excepción del CsCl, CsBr y CsI que manifiestan en este aspecto anomalías.

Podría pensarse que éstas fuesen debidas al tipo de estructura supuesta fcc y a que como es sabido el CsCl posee en estado sólido una estructura tipo bcc, así como el CsBr y CsI (Greenwood, 1970). Aparte de esto, para los restantes haluros alcalinos también debe considerarse la estructura tipo bcc como posible en la disolución. Para ello los mismos valores de  $\gamma_{\pm}$  se han vuelto a analizar para una estructura tipo bcc. El comportamiento en cuanto a linealidad es mucho peor en general, apareciendo curvaturas más o menos pronunciadas a bajas concentraciones que disminuyen el dominio de validez del modelo ( $m_{\max}$ ). Para las sales con "problemas" el comportamiento anómalo incluso se acentúa, sobre todo en las de Rb. Sólo existen cuatro sales para las cuales se observe un comportamiento satisfactorio (Véanse las figuras 3.12 y 3.13); el LiI, KI, RbF, y CsF. Los resultados del ajuste se resumen en la tabla III.3. Los valores de B (bcc) no difieren excesivamente de los correspondientes para la estructura fcc. (3.1% el LiI, 13.1% el KI, 15.5% el RbF y 6.3% el CsF) aunque su valor siempre es menor que el B(fcc). El valor de  $m_{\max}$  se mantiene para el LiI y el CsF. Para el KI y RbF el dominio de validez del modelo aumenta ligeramente.

Según el modelo de Bahe (ver la ecuación 3.2.1) tendríamos que tener  $\delta=0$ . La existencia de una intersección no nula cuando  $c=0$  fue puesta de manifiesto por primera vez por Frank y Thompson (1959a y 1959b) en el dominio diluido 0.001 - 0.1 m. Como hemos comentado anteriormente,  $\delta$  corrige (Rasaiah, 1973) la diferencia de extrapolación entre el comportamiento  $c^{1/2}$  de la teoría de Debye-Hückel y el  $c^{1/3}$  del modelo de Bahe. El mismo tipo de comportamiento se encuentra en el trabajo de Desnoyers y Conway (1964; véase también Conway, 1981) y los de Ghosh (1980, 1981, 1982). Como comenta Ruff (1977): los estados de referencia a dilución infinita no difieren mucho, aunque uno es una configuración completamente "random" de los iones (Debye-Hückel) mientras que la otra es una red infinitamente dilatada. Para el NaCl y el KCl analizaremos más adelante el posible efecto de  $\delta$  sobre la pendiente B, a través del análisis de los datos experimentales directos.

En su primer trabajo (Bahe, 1972a), Bahe obtuvo los valores de B y  $\delta$  para varios electrolitos 1-1. En la tabla III.4 se comparan sus resultados con los de este trabajo. Debe tenerse en cuenta que el utilizó los valores de la constante dieléctrica para disolvente duro de Owen et al. (1961) aunque la influencia sobre los valores calculados de A es, como ya hemos visto, muy pequeña. Como puede observarse existe una ligera discrepancia que puede asociarse a diversos factores. En primer lugar los valores tabulados que utilizó Bahe están extraídos del libro de Harned & Owen (1958). Estos datos son más incompletos que los de Hamer y Wu (1972) y el dominio de concentraciones cubierto, menor. En segundo lugar el método de análisis utilizado originalmente por Bahe difiere del utilizado en este trabajo.

Vamos a obtener la expresión empleada por Bahe, lo que nos permitirá juzgar su método primitivo. Si llamamos  $f_{\pm}$ ,  $\gamma_{\pm}$ ,  $y_{\pm}$ , a los coeficientes de actividad en las escalas de fracción molar, molalidad y molaridad (concentración, c) se verifica (Robinson & Stokes, 1955):

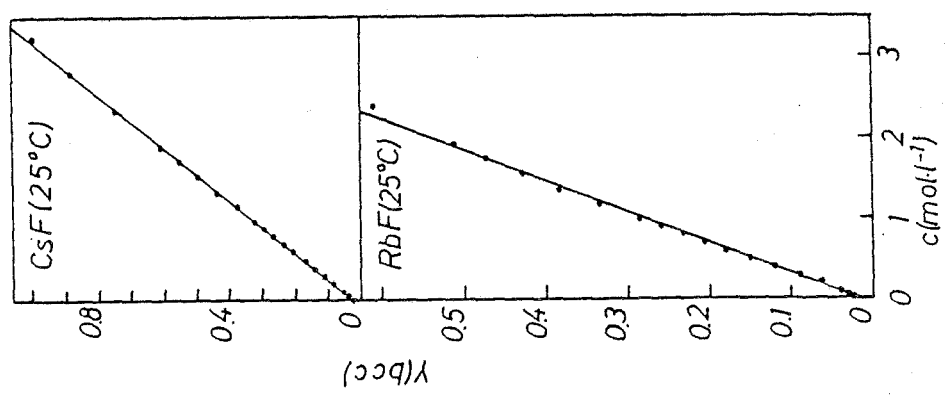


Fig. 3.12

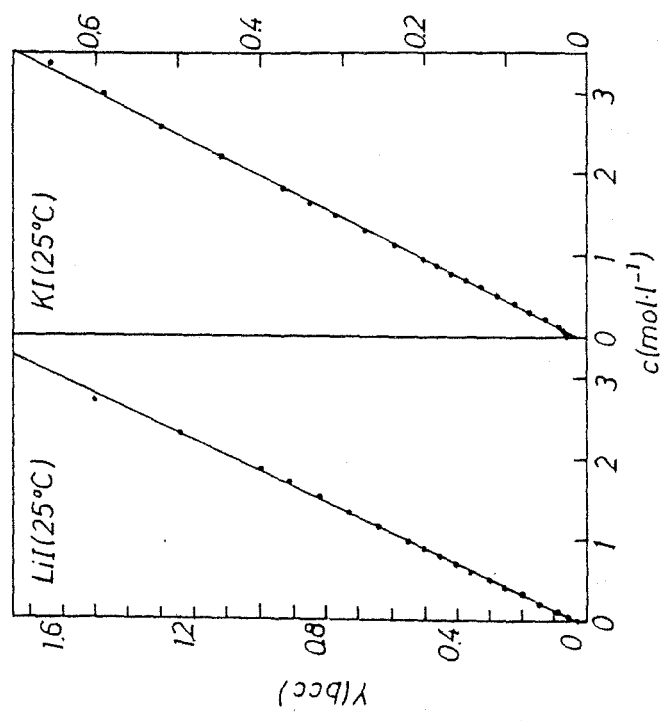


Fig. 3.13

Soluto	$B^{(1)}$ (Pend.)	$\delta(Y(c=0))$	r	$m_{\max}^{(2)}$	$m_{\max}/m_{\text{sat}}^{(3)}$
LiI	.525410	.038060	.9997	2.5	.205 <sup>(4)</sup>
KI	.193798	.019948	.9956	3.5	.391
RbF	.262810	.020149	.9989	2.0	.089
CsF	.304344	.027482	.9999	3.5	.098

Tabla III.3.- Resultados del tratamiento de  $\ln \gamma_{\pm}$  tabulado por Hamer & Wu según el modelo de Bahe: LiI, KI, RbF y CsF a 25° C. (1), (2), (3) y (4) igual que la tabla III.2 . Estructura tipo bcc.



Soluto	m <sup>Bahe</sup> <sub>max</sub>	B(Bahe)	B(este trabajo)	$\epsilon_r(\%)^*$	$\delta$ (Bahe)	$\delta$ (este trabajo)
LiCl	3.0	.3944	.4220	6.55	.0438	.0262
NaCl	4.0	.2234	.2389	6.49	.0391	.0394
NaBr	4.0	.2832	.2917	2,91	.0368	.0354
NaI	3.5	.3546	.3549	0.08	.0461	.0401
KCl	4.0	.1566	.1598	2.00	.0345	.0331
KBr	4.0	.1808	.1749	3.37	.0368	.0383
KI	4.5	.2227	.2230	0.14	.0484	.0390

Tabla III.4.- Comparación de los resultados obtenidos por Bahe para varios haluros alcalinos con los del presente trabajo. Estructura fcc. Datos tabulados de  $\ln \gamma_{\pm}$  a 25°C.

$$(*) \epsilon_r(\%) \equiv \frac{|B - B(\text{Bahe})|}{B} \times 100$$

Soluto	B(Singh)	B(este trabajo)	$\epsilon_r(\%)^*$	$\delta$ (Singh)	$\delta$ (este trabajo)
LiCl	.3993	.4220	5.38	.0576	.0262
NaCl	.2303	.2389	3.60	.0438	.0394
NaBr	.2832	.2917	2.91	.0415	.0354
NaI	.3546	.3549	0.08	.0438	.0401
KCl	.1612	.1598	0.88	.0299	.0331
KBr	.1808	.1749	3.37	.0461	.0383

Tabla III.5.- Comparación de los valores de B y  $\delta$  obtenidos con la formulación de 2 estructuras de Singh a partir de los valores de  $\ln \gamma_{\pm}$  de varios haluros alcalinos a 25°C. El rango de concentraciones considerado es de 0.0001 a 3.0 M. Estructura fcc.

$$(*) \epsilon_r(\%) \equiv \frac{|B - B(\text{Singh})|}{B} \times 100$$

$$f_{\pm} = \gamma_{\pm} \left( \frac{\rho + 0.001c(\nu M_1 - M_2)}{\rho_0} \right) \quad (3.4.2)$$

$$\gamma_{\pm} = \frac{m \rho_0}{c} \delta_{\pm} \quad (3.4.3)$$

donde  $M_1$  y  $M_2$  son los pesos moleculares del disolvente y del soluto y la densidad de la disolución. Si combinamos las expresiones (3.4.2) y (3.4.3), tomamos logaritmos decimales y utilizamos la ecuación (3.2.1) escrita en base decimal, con  $\rho_0 \simeq 1$ , se llega a la expresión ( $\nu = 2$ , electrolito 1-1):

$$\log \frac{m \delta_{\pm}}{c} + A^* c^{1/3} = -\log \left( \rho + \frac{c(2M_1 - M_2)}{1000} \right) + B^* c \quad (3.4.4)$$

$$A^* = A/(\ln 10); \quad B^* = B/(\ln 10)$$

que es la utilizada originalmente por Bahe (1972a). Como podemos ver la ecuación anterior requiere más información ( $\rho = \rho(c)$ ) que la utilizada en nuestro trabajo y contiene aproximaciones ( $\rho_0 \simeq 1$ ) que a temperaturas altas pueden influir en los resultados que se obtengan. Además, Bahe en un trabajo posterior con electrolitos 2-1 y 1-2 (Bahe et al, 1975) utiliza ya al expresión (3.3.2) y recomienda su utilización frente a la original (3.4.4).

Es posible comparar también los resultados obtenidos con el tratamiento realizado por Singh (1977) a través de un modelo de dos estructuras, originalmente introducido por Lietzke et al (1968) y Fuoss (1968). Este tipo de ataque combina las dos teorías, la de Debye-Hückel y la del tipo cuasicristalina. Singh utiliza para representar a esta última la expresión para  $\delta_{\pm}$  que da el modelo de Bahe. Su expresión se escribe:

$$\log \delta_{\pm} = e^{-bm} \left( \frac{-A_{\delta} z_+ z_- (1/2 \sum c_i z_i^2)^{1/2}}{1 + 1.4 (1/2 \sum c_i z_i^2)^{1/2}} \right) + (1 - e^{-bm}) (-A^* c^{1/3} + B^* + \sigma^*) - \log \left( 1 + \frac{\nu m M_1}{1000} \right) \quad (3.4.5)$$

donde  $e^{-bm}$  representa la probabilidad de que un ión se comporte como un ión según la teoría de Debye-Hückel (TDH). El término que la acompaña entre paréntesis es la expresión que da la TDH para  $\log \delta_{\pm}$ . El segundo sumando representa la probabilidad de que el ión se comporte como un ión según la teoría de Bahe con su correspondiente expresión del coeficiente de actividad. Como se puede ver para  $m \rightarrow 0$  (dependiendo de  $b$ ) nos acercamos al comportamiento según TDH, mientras que a medida que la molalidad aumenta el comportamiento es más según un modelo cuasicristalino.

Según todo lo anterior la introducción de  $\sigma^* (= \sigma/\ln 10)$  es superflua ya que la expresión (3.4.4) lleva de forma natural a la TDH. De he-

cho en las primeras versiones de este tipo de ataque del problema (Lietzke et al., 1968 y Fuoss, 1968), la constante  $\sigma^*$  no se introducía.

La comparación de nuestros valores de B con los de Singh permitirá analizar la influencia del tipo de tratamiento sobre los valores de B y el dominio de validez del modelo. En la tabla III.5 se resumen los resultados. El rango de concentración cubierto por Singh cubre el dominio 0.0001 a 3.0 M utilizando los datos de Harned y Owen (1958). Como podemos ver los valores de B obtenidos difieren menos del  $\sim 3.5\%$  con excepción del LiCl ( $\sim 6.5\%$ ). Sin embargo el tratamiento de Singh debería ser extendido a un mayor número de solutos en un rango más amplio de concentraciones para poder realizar un análisis más exhaustivo y riguroso.

Resumiendo, hemos obtenido los valores del parámetro B del modelo de Bahe, asociado a las interacciones ión-gradiente de constante dieléctrica, para todas las disoluciones de los haluros alcalinos en agua a 25°C así como el rango de validez del modelo. La estructura tipo fcc es la que mejor se adapta a la experiencia con la excepción de los haluros de Rb y Cs donde el comportamiento difiere del general en forma apreciable. Más adelante intentaremos relacionar el comportamiento observado con conceptos microscópicos sobre la estructura e interacciones que existen en la disolución así como con otros métodos de ataque del mismo problema.

### 3.5.- TRATAMIENTO DE LAS MEDIDAS DE FEM: NECESIDAD DE SU ANALISIS

Como hemos visto en el tratamiento de  $\ln \gamma_{\pm}$  existe el problema de que  $\sigma \neq 0$ . Podemos preguntarnos si este hecho altera el valor de B obtenido así como el dominio de validez del modelo observado. Además, el valor de B así obtenido puede no coincidir con el obtenido tratando directamente los datos experimentales.

Por otra parte, interesa contrastar el modelo con el mayor número de medidas experimentales de distinto tipo para analizar su influencia (dificultades experimentales, tipo de tratamiento numérico, etc.) sobre los valores de B y la precisión con que podemos determinarlos.

Para ello dentro del análisis del coeficiente de actividad del soluto existen las siguientes técnicas experimentales (Staples y Nuttall, 1977): fuerza electromotriz (fem) de celdas galvánicas (de uno y dos fluidos) sin unión líquida, fem de celdas galvánicas con transferencia y difusión. Nosotros en este trabajo hemos considerado solo el primer caso. Para la fem de celdas de transferencia se requiere conocer la dependencia de los números de transferencia con la concentración, cuestión extraña al modelo que pretendemos analizar que solo considera las propiedades de equilibrio. El mismo tipo de criterio se ha aplicado a las medidas de difusión. Sin embargo, las medidas de fem de celdas sin unión líquida pueden ser tratadas directamente a través del modelo. Aunque haremos algunas aplicaciones a varios haluros alcalinos, centraremos nuestro estudio en las disoluciones acuosas de NaCl y KCl en función de la temperatura y concentración por ser las mejor estudiadas.

El análisis de la influencia de  $\sigma$  mediante medidas de fem tiene, podemos decir, un precedente en el propio Bahe (1972a). Bahe obtuvo el valor de B para el HCl a 25°C utilizando directamente la expresión (3.2.1) y por consiguiente no obtuvo un valor para  $\sigma$ . Rasiaiah (1973)

muestra claramente la relación de  $\sigma$  con el tipo de extrapolación. A bajas concentraciones podemos escribir (ley de la raíz cúbica):

$$\ln \gamma_{\pm} = \sigma - b m^{1/3} \quad (b \equiv A) \quad (3.5.1)$$

mientras que la TDH:

$$\ln \gamma_{\pm} = -A_{DH} m^{1/2} \quad (3.5.2)$$

La ley de la  $\sqrt[3]{c}$  puede confirmarse directamente evitando las incertidumbres en  $\gamma_{\pm}$  asociadas con una extrapolación particular a dilución infinita. Para ello se representa  $E'$  en función de  $m^{1/2}$ , donde  $E'$  está relacionada con la fem  $E$  a través de (Rasaiah, 1973):

$$E' = E + \nu k \ln m = E_0 - \nu k \ln \gamma_{\pm} \quad (3.5.3)$$

donde  $\nu k$  es una constante que depende de la temperatura y del tipo de reacción en la celda y  $E_0$  es la fem standard de la misma. Cuando la ley en  $m^{1/3}$  se cumple, tenemos que:

$$E' = (E_0 - \nu k \sigma) + \nu k b m^{1/3} \quad (3.5.4)$$

que nos permite determinar el rango de validez y los parámetros de la ecuación (3.5.1). Según Rasaiah, (3.5.4) se cumple dentro de 5-10  $\mu V$  para las disoluciones acuosas de NaCl, KCl, HCl,  $CaCl_2$  y  $ZnSO_4$ . El dominio de validez de la ley de la raíz cúbica está comprendido en el intervalo entre  $3 \times 10^{-3}$  m y 0.25 m.

Para determinar  $E_0$  debemos conocer  $\sigma$ . Para ello se dispone que la transición de la dependencia en  $m^{1/2}$  a  $m^{1/3}$  es suave y que el dominio de la dependencia en  $m^{1/3}$  se puede representar por una serie de potencias de  $m^{1/3}$  con al teoría de DH como término inicial:

$$\ln \gamma_{\pm} = -A_{DH} m^{1/2} + B m + C m^{3/2} + D m^2 + \dots \quad (3.5.5)$$

igualando la expresión (3.5.5) con la (3.5.1) y reagrupando términos, se tiene:

$$b m^{1/3} - A_{DH} m^{1/2} = \sigma - B m - C m^{3/2} - D m^2 \quad (3.5.6)$$

como  $b$  y  $A_{DH}$  son conocidos, el primero a través de la experiencia y el segundo teóricamente,  $\sigma$  se determina ajustando (3.5.6). Esto nos permite calcular  $E_0$  que coincide con el obtenido directamente usando (3.5.3) con (3.5.5)

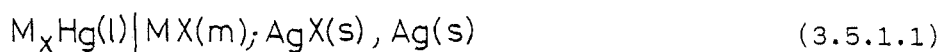
es decir con la TDH. Si utilizamos la teoría de Bahe tendríamos que  $\sigma = 0$  inicialmente y la  $E_o'$  sería distinta debido al método de extrapolación. La relación con  $E_o$  (DH) es:

$$E_o' = E_o - \nu k \sigma$$

En los apartados siguientes obtendremos los valores de B a través de las medidas de fem y las compararemos con las obtenidas a través de  $\ln \gamma_{\pm}$  así como el dominio de validez del modelo de Bahe.

### 3.5.1.- MEDIDAS DE FEM DE CELDAS GALVANICAS SIN UNION LIQUIDA: CELDAS DE UN FLUIDO.

Para las celdas del tipo:



con M(catión), X(anión), (x, fracción molar del catión en la amalgama), la fem, E, puede expresarse por (Staples y Nuttall, 1976):

$$E = E^{\circ} - \frac{\nu RT}{nF} \ln m_{\pm} \gamma_{\pm} \quad (3.5.1.2)$$

donde  $E^{\circ}$  es la fem standard, F el Faraday y  $m_{\pm}$  viene dado por:

$$m_{\pm} = m(\nu_+ \nu_+ \nu_- \nu_-)^{1/\nu} \quad (3.5.1.3)$$

para un electrolito(1-1), se tiene  $n=1$ ,  $\nu_+ = 1 = \nu_-$ ,  $\nu = 2$ . Por lo tanto:

$$E = E^{\circ} - \frac{\nu RT}{F} \ln m \gamma_{\pm} \quad (3.5.1.4)$$

Recordando la relación entre  $\gamma_{\pm}$  y  $f_{\pm}$  (ecuación 3.3.1), la expresión de  $\ln f_{\pm}$  según el modelo de Bahe (3.2.1) se pueden introducir en la expresión 3.5.1.4 con el resultado:

$$E' \equiv \frac{E}{\Theta} + \ln m - A_c^{1/3} \ln \left( 1 + \frac{\nu m M_1}{1000} \right) = E_o' - Bc \quad (3.5.1.5)$$

donde  $\Theta = \nu RT/F$  y  $E_o' = E_o / \Theta$ . Por consiguiente si representamos  $E'$  en función de C, en el dominio de validez del modelo deberemos obtener una línea recta de pendiente B y intersección  $E_o'$  en  $c=0$ .

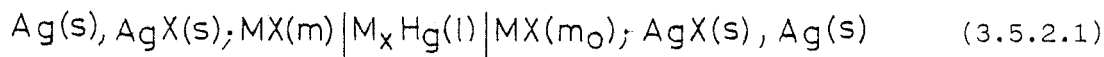
Hemos pretendido aplicar la expresión (3.5.1.5) a los resultados obtenidos en el trabajo de Lebed y Aleksandrov (1964) para disoluciones de

LiCl, NaCl, NaBr, NaI, KCl, RbCl y CsCl a 25°C y molalidades muy pequeñas ( $m < .23$ ). Con ello se intenta analizar en forma directa el dominio de validez a bajas concentraciones y ver si aparece, el comportamiento anómalo del RbCl y CsCl. Además también hemos analizado los mismos resultados para el NaCl y KCl a 50 y 90°C para averiguar el efecto de la temperatura sobre la distribución iónica a unas concentraciones en las cuales las interacciones coulombianas son más débiles al estar los iones más separados entre sí.

Los resultados obtenidos (estructura fcc) no permiten realizar el análisis, ni determinar B ya que la representación  $E' = f(c)$  muestra un comportamiento errático y en los casos en que éste se suaviza la determinación de B es muy crítica por ser el término  $Bc$  muy pequeño frente a  $E'_0$ . Como el estudio a bajas concentraciones también realizaremos para otro tipo de mediciones más precisas, no discutiremos más este género de medidas experimentales. A pesar de todo esto es un tipo de tratamiento posible de resultados de fem que difiere del basado en la teoría de Debye-Hückel.

### 3.5.2.- MEDIDAS DE FEM DE CELDAS DE DOS FLUIDOS SIN UNION LIQUIDA

Las celdas de dos fluidos sin unión líquida son de la forma:



donde  $m_0$  es la molalidad de referencia que se mantiene fija. La fuerza electromotriz E, vale (Staples y Nuttall, 1976):

$$E = \frac{\nu RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\pm} m}{\gamma_{\pm}^0 m_0} \quad (3.5.2.2)$$

con  $\gamma_{\pm}^0$  el coeficiente de actividad a la molalidad de referencia  $m_0$ . Utilizando la relación entre  $\gamma_{\pm}$  y  $f_{\pm}$ , así como la expresión para  $\ln f_{\pm}$  del modelo de Bahe y agrupando términos se tiene:

$$E^* = \frac{E}{\Theta} - \ln \frac{m}{m_0} + A(c^{1/3} - c_0^{1/3}) + \ln \frac{\left[1 + \frac{\nu m M_1}{1000}\right]}{\left[1 + \frac{\nu m_0 M_1}{1000}\right]} = B(c - c_0) = B\Delta c \quad (3.5.2.3)$$

donde  $c_0$  es la concentración correspondiente a la molalidad  $m_0$ .

Como conocemos  $E^*$  y  $\Delta c$  podemos determinar B y el rango de validez, ya que la representación  $E^* = f(\Delta c)$  es una recta que pasa por el origen. Además, en este tipo de tratamiento solo aparece B con lo cual el resultado del ajuste es en principio, mas fiable para poder comparar con los valores de B obtenidos por otros métodos.

Un primer estudio del análisis del modelo de Bahe con este tipo de medidas se realizó con un conjunto de haluros alcalinos a 25°C ya estudiadas a través de  $\ln \gamma_{\pm}$ . Algunos resultados se representan en las figu-

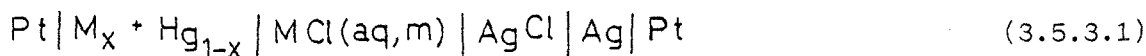
ras 3.14, 3.15 y 3.16, así como en la tabla III.6 donde se resumen los resultados del ajuste y su comparación con los obtenidos anteriormente ( $\ln \gamma_{\pm}$ ). Como puede observarse existe una buena linealidad para todos los solutos y los valores de B están en buen acuerdo teniendo en cuenta la dispersión de los resultados experimentales para un mismo soluto (KBr) y en algunos casos el escaso número de puntos ajustados (NaI y KI). Con ello los valores obtenidos de B son más dudosos.

Vemos pues, que las medidas de fem de celdas de dos fluidos sin unión líquida pueden ser muy útiles en el análisis del modelo que estamos considerando. Se han utilizado las medidas de fem existentes para el NaCl y KCl en función de la temperatura, parámetro muy a tener en cuenta en un modelo que presupone una configuración ordenada de los iones en la disolución. Ejemplos representativos de los resultados de este análisis pueden verse en las figuras que van de la 3.17 a la 3.20 para el NaCl y de la 3.21 a la 3.23 para el KCl. Todos los resultados experimentales existentes están reducidos a temperaturas  $\leq 50^{\circ}\text{C}$ . Como podemos ver la linealidad es muy buena en todo el dominio de temperaturas consideradas hasta molalidades 4 m para las dos sales. La mínima molalidad de las medidas experimentales utilizadas ha sido 0.2 para el NaCl con  $m_0 = 0.1$  y 0.1 para el KCl con  $m_0 = 0.5$  en la mayoría de los casos. Los coeficientes de correlación para el NaCl están comprendidos en el rango 0.999-0.9999 a todas las temperaturas y la desviación standard, suele ser del orden de  $10^{-3}$ . Para el KCl se tiene un comportamiento análogo. Finalmente, los valores de B a  $25^{\circ}\text{C}$  obtenidos por este método, difieren el 0.4% y el 0.6% de los obtenidos a través de  $\ln \gamma_{\pm}$  para el NaCl y el KCl respectivamente. En la tabla III.7 se resumen los valores de B obtenidos para las dos sales en el intervalo de temperaturas considerado. En el Anexo 2 se incluyen todas las referencias utilizadas en este análisis que permiten identificar los resultados que se muestran en las figuras que van de la 3.17 a la 3.23.

Concluyendo, los resultados que se obtienen a través de las medidas de fem consideradas, muestran que el modelo de Bahe es coherente con la experiencia en el dominio de temperaturas  $0-50^{\circ}\text{C}$  y de molalidades  $0.1-4.0$  m. Los valores de B son siempre mayores que cero y se verifica en este intervalo de temperaturas  $B_{\text{NaCl}}(t) > B_{\text{KCl}}(t)$ , además de ir creciendo con la temperatura para las dos sales. Los resultados a  $25^{\circ}\text{C}$  concuerdan con los obtenidos a través de  $\ln \gamma_{\pm}$ , mostrando, en el dominio de concentraciones considerado, la nula influencia del parámetro  $\sigma$ .

### 3.5.3.- ANALISIS DEL COMPORTAMIENTO A BAJAS CONCENTRACIONES MEDIANTE MEDIDAS DE F.E.M. : APLICACION AL NaCl Y KCl (0-100°C) Y AL RbCl, CsCl A 25°C

El estudio de la bibliografía (Mussini et al., 1971; 1972; Longhi et al. 1974 y Giordano et al., 1977) ha mostrado la existencia de medidas cuidadosas de fem para celdas del tipo



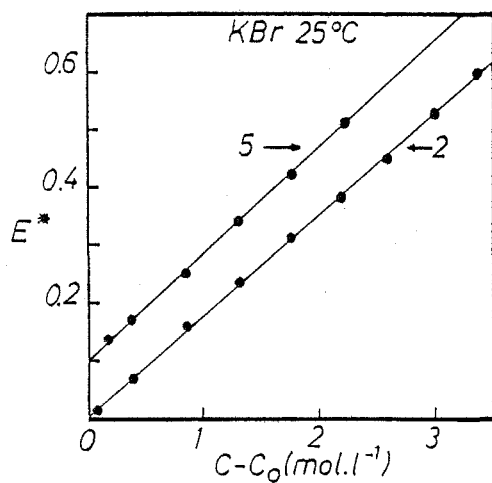


Fig. 3.14

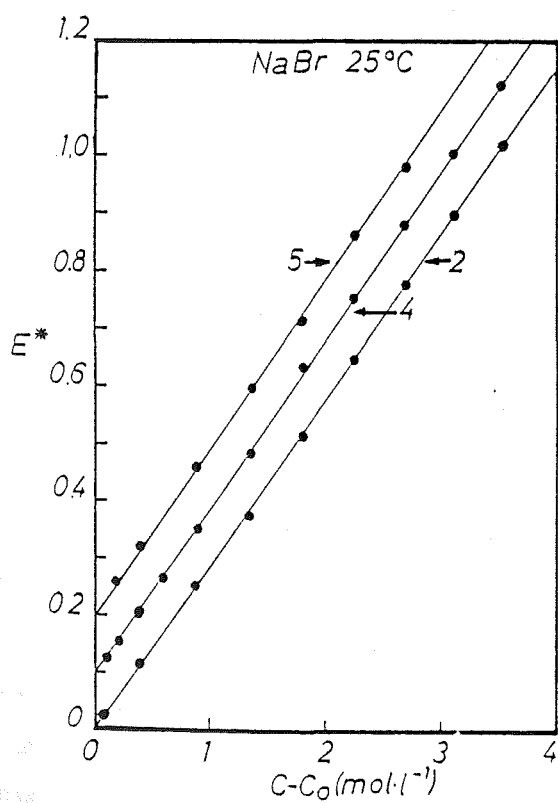


Fig. 3.15

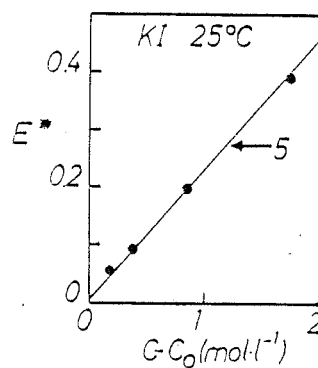
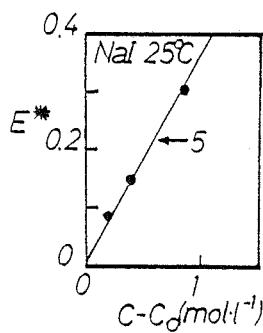


Fig. 3.16



Soluto	B(ln $\gamma_{\pm}$ )	B(FEM)	$\epsilon_r(\%)$ *	$m_{\max}$	Ref.
LiCl	.421996	.418799	0.8	3.5	a
LiBr	.459679	.449918	2.1	3.0	a
NaBr-2	.291651	.290582	0.4	4.0	a
NaBr-4	.291651	.291039	0.2	4.0	b
NaBr-5	.291651	.295610	1.4	3.0	c
NaI-5	.354877	.366584	3.3	1.0	c
KBr-2	.174859	.177752	1.7	4.0	a
KBr-5	.174859	.186362	6.6	2.5	c
KI-5	.222982	.229906	3.1	2.0	c

Tabla III.6.- Resultados del tratamiento de las medidas de FEM en celdas de dos fluidos sin unión líquida, según el modelo de Bahe para varios haluros alcalinos a 25°C.

Todos los coeficientes de regresión son mayores que .999 con excepción del NaI-5 que vale .998. La desviación estandar del ajuste se encuentra comprendida en el intervalo  $(1-14) \times 10^3$ . El valor de  $m_0$  es 0.1 para todos los solutos.

(a) Harned, H.S., J.Am.Chem.Soc., 51, 416 (1929)

(b) Harned, H.S., Crawford, C.C., J.Am.Chem. Soc., 59, 1903 (1937)

(c) Harned, H.S., Douglas, S.M., J.Am.Chem.Soc., 48, 3095 (1926)

$$(*) \epsilon_r(\%) \equiv \frac{|B(\ln \gamma_{\pm}) - B(\text{FEM})|}{B(\ln \gamma_{\pm})} \times 100$$

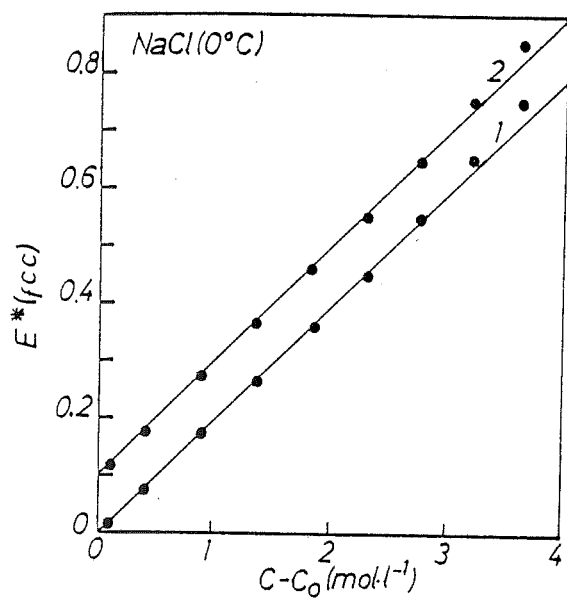


Fig. 3.17

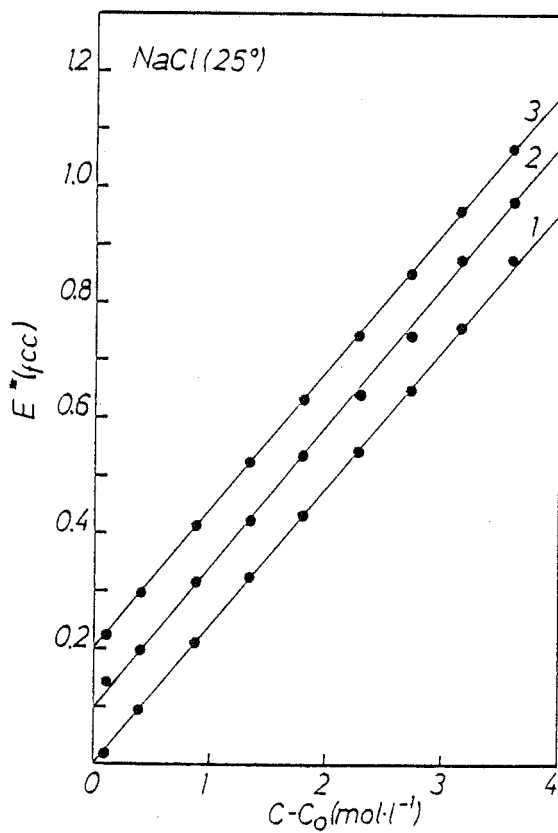


Fig. 3.19

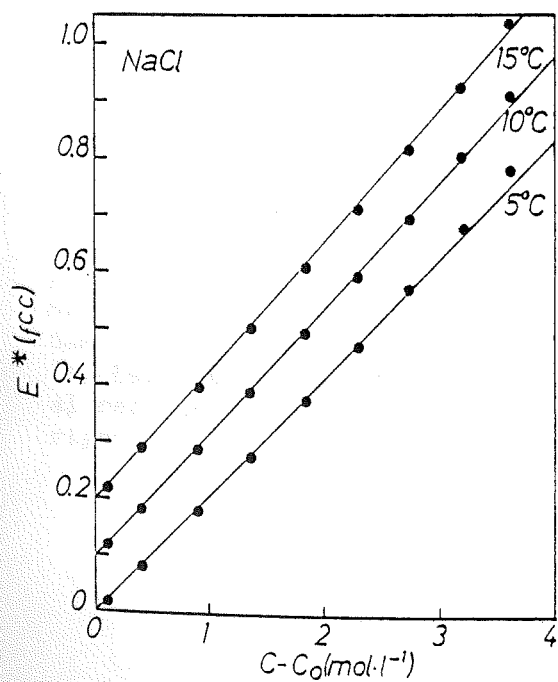


Fig. 3.18

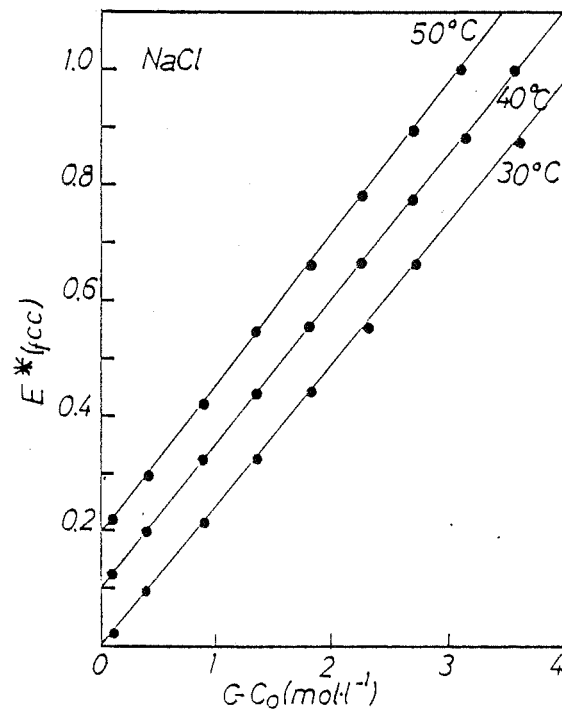


Fig. 3.20

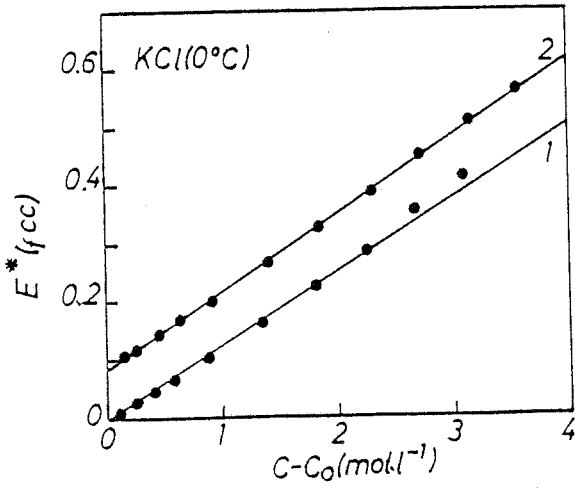


Fig. 3.21

Fig. 3.22

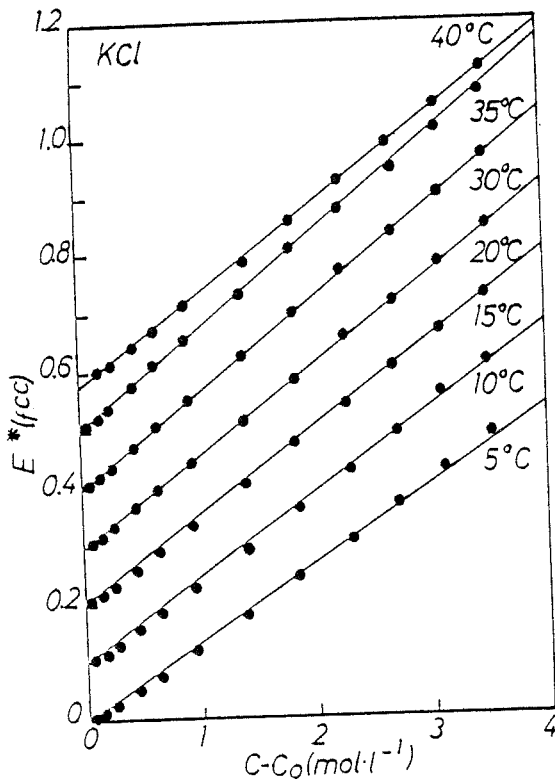
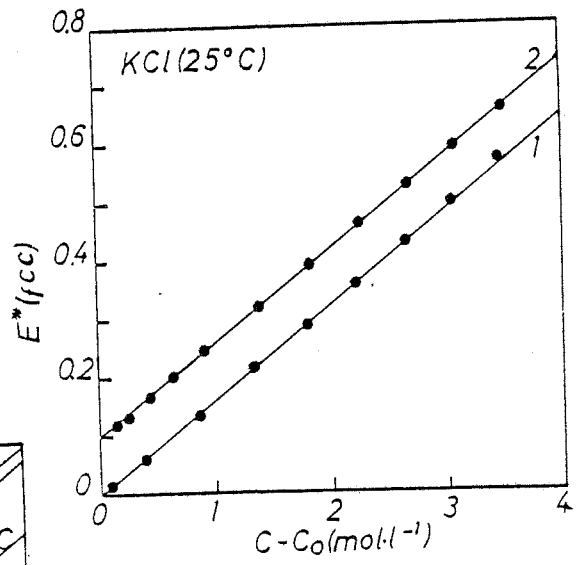


Fig. 3.23

t(°C)	B(NaCl)	B(KCl)
0	.1965	.1267
5	.2077	.1341
10	.2173	.1439
15	.2269	.1502
20	.2338	.1557
25	.2406	.1606
30	.2447	.1644
35	.2486	.1677
40	.2505	.1555 (*)
45	--	--
50	.2589	--

Tabla III.7.- Valores de B en función de la temperatura para el NaCl y el KCl obtenidos según el modelo de Bahe. Estructura tipo fcc. Cuando hay mas de un ajuste se da el valor medio. Las medidas son de FEM obtenidas con celdas de dos fluidos sin unión líquida.

(\*) Este valor no se considera debido al comportamiento anómalo observado al realizar el ajuste de los datos experimentales (no intersecciona el origen).

para los cationes  $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$  y  $\text{Cs}$ . Las molalidades de  $\text{MCl}$  (aq) están comprendidas entre  $0.05 \leq m \leq 1.0$  para cada valor de  $x_M$  (fracción molar del catión  $M$  en la amalgama). Las medidas experimentales fueron utilizadas por sus autores para la determinación del  $\gamma_{\pm}$  de las correspondientes disoluciones acuosas a bajas concentraciones. Debido a su interés hemos tratado los resultados experimentales por medio de las expresiones del modelo de Bahe para analizar su comportamiento a bajas concentraciones. Hemos utilizado las medidas en función de la temperatura del  $\text{NaCl}$  y  $\text{KCl}$ . También se han considerado, a  $25^\circ\text{C}$ , las medidas existentes del  $\text{RbCl}$  y el  $\text{CsCl}$  para estudiar el comportamiento anómalo observado para estas dos sales a través de  $\ln \gamma_{\pm}$  (ver el apartado 3.4). La fem  $E$  de la celda (3.5.3.1.) viene dada por (Mussini et al, 1971,1972):

$$E = E^\circ(\text{AgCl} + e^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-) - E^\circ(\text{M}^+ + e^- + r\text{Hg} = \text{M} + r\text{Hg}) + k \log_{10} (x_M f_M) - 2k \log_{10} \left\{ (m \gamma_{\pm})_{\text{MCl}} / m^\circ \right\} \quad (3.5.3.2)$$

con  $K = RT \ln 10 / F$ ,  $f_M$  el coeficiente de actividad de  $M$  en la amalgama a fracción molar  $x$  y  $m^\circ = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$ . Utilizando la relación entre  $\gamma_{\pm}$  y  $f_{\pm}$  (3.3.1), junto con la expresión de  $\ln f_{\pm}$  según el modelo de Bahe (3.2.1) podemos escribir la siguiente expresión:

$$\Psi = \frac{E}{2k'} + \ln \left( \frac{m}{m^\circ} \right) - A c^{1/3} - \ln \left( 1 + \frac{\gamma m M_1}{1000} \right) = \Psi^* - Bc \quad (3.5.3.3)$$

con  $k' = RT/F$  y  $\Psi^* = \tilde{E}(x_M) / 2k'$  donde  $\tilde{E}(x_M)$  viene definida a través de:

$$\left. \begin{aligned} \tilde{E}(x_M) &= \tilde{E}^\circ + k \ln(x_M f_M) \\ \tilde{E}^\circ &= E^\circ(\text{AgCl} + e^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-) - E^\circ(\text{M}^+ + e^- + r\text{Hg} = \text{M} + r\text{Hg}) \end{aligned} \right\} \quad (3.5.3.4)$$

Procediendo como en los casos anteriores, la representación de  $\Psi$  en función de  $c$  debe ser lineal, con pendiente  $B$ , en el dominio de validez del modelo y cuya interpretación en  $c=0$  vale  $\Psi^*$ . Se han realizado los cálculos para una estructura tipo fcc. Un resultado típico se muestra en la figura 3.24 para el  $\text{NaCl}$  a  $70^\circ\text{C}$ . Los valores de  $B$  así obtenidos para el  $\text{NaCl}$  y el  $\text{KCl}$  a diferentes temperaturas se muestran en la tabla III.8 junto con el error estimado. Los resultados del ajuste son un poco inferiores en calidad a los obtenidos mediante las medidas de fem con celdas de dos fluidos sin unión líquida, aunque el dominio de concentraciones estudiado al ser más bajo puede ocasionar dificultades de tipo experimental. Se obtienen a pesar de todo buenas correlaciones pero la dispersión de  $B$  es mayor. Existe, en general, buena concordancia con los valores de  $B$  obtenidos en el apartado 3.5.2. Parece observarse además, una disminución de  $B$  a temperaturas mayores de  $\sim 55^\circ\text{C}$  para el  $\text{NaCl}$  y  $\geq 40^\circ\text{C}$  en el caso

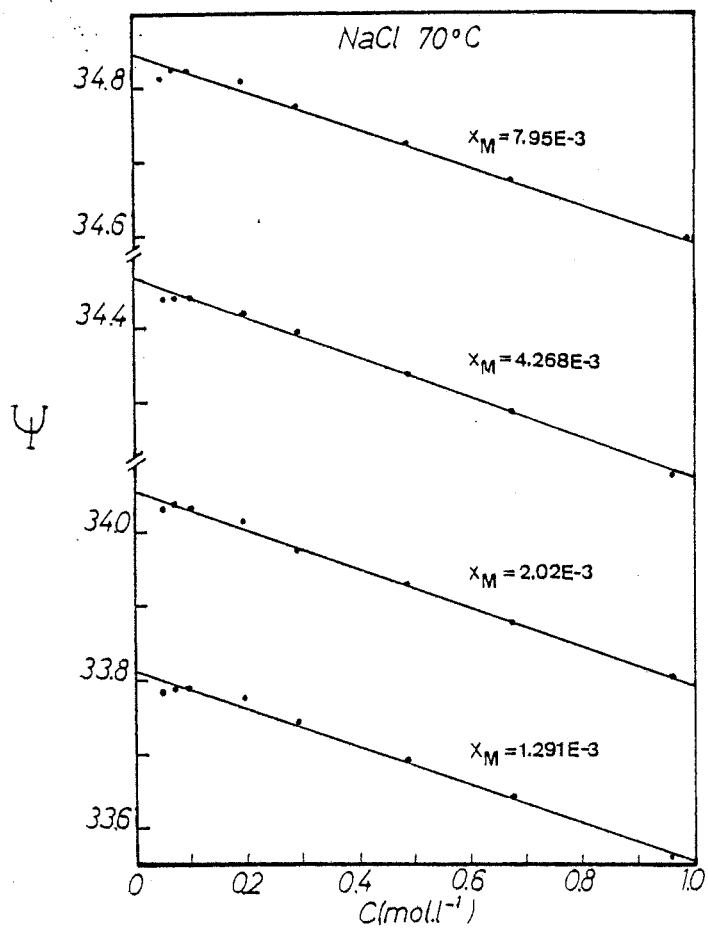


Fig. 3.24

del KCl. Podemos analizar mejor este comportamiento cuando obtengamos los valores de B para estas dos sales, a temperaturas elevadas, utilizando el coeficiente osmótico (Véase el capítulo siguiente).

Los resultados del análisis para el CsCl y RbCl a 25°C no muestran, en el dominio considerado  $m \leq 0.5-0.7$ , un comportamiento anómalo. Como ejemplo se representan los resultados para el CsCl en la figura 3.25. Las disoluciones acuosas a 25°C de esta sal eran las que presentaban un comportamiento extraño más acusado (véase la figura 3.11). Los valores de B obtenidos son  $.123 \pm .001$  y  $.07 \pm .01$  para el RCl y CsCl respectivamente. La diferencia para el RbCl con respecto al valor que se da en la tabla III.2 es mucho menor que la correspondiente para el CsCl. Con todo, las diferencias muestran que en la zona considerada B no es constante y que dependiendo del intervalo de concentraciones obtendremos un valor medio de  $\bar{B}$  que cambia más o menos suavemente con la concentración. Este comportamiento desaparece a concentraciones más elevadas donde B toma un valor definido. Este comportamiento parece relacionarse con el hecho de que los números de hidratación del Rb y Cs son menores que para los restantes cationes considerados (Li, Na y K).

t (°C)	B(NaCl)	B(KCl)
10	.228	.149 $\pm$ .003
25	.238 $\pm$ .011	.158 $\pm$ .011
40	.251 $\pm$ .011	.175 $\pm$ .006
55	.260 $\pm$ .005	.136 $\pm$ .010
70	.258 $\pm$ .005	.116 $\pm$ .019

Tabla III.8.- Resultados del análisis de las medidas experimentales de FEM a bajas concentraciones ( $0.1-1.0 \text{ mol.l}^{-1}$ ). Valores de B para el NaCl y el KCl en función de la temperatura según el modelo de Bahe. Estructura tipo fcc. Los valores que se dan son las medias para distintos  $x_M$ .

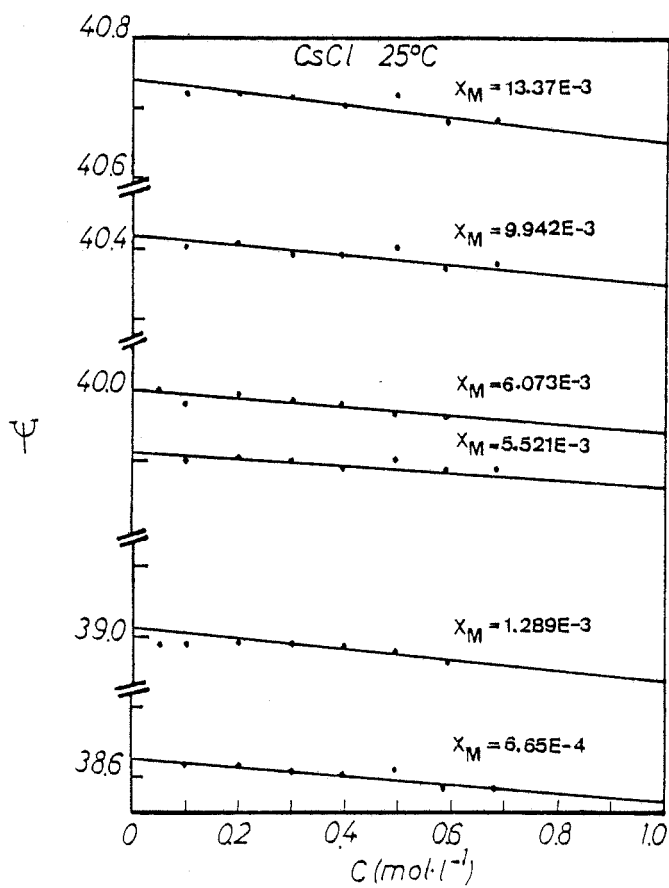


Fig. 3.25



4. POTENCIAL QUIMICO DEL DISOLVENTE: COEFICIENTE OSMOTICO

#### 4.1.- INTRODUCCION

Para el contraste con la experiencia del modelo de Bahe existen un conjunto de métodos de medida que deben ser considerados por su importancia dentro de la termodinámica de las disoluciones. Estas son aparte de las medidas de fem, la medida del descenso de punto de congelación, el aumento del punto de ebullición, las medidas directas del descenso de la presión de vapor, las isopiésticas y otras menos utilizadas como son la osmometría por presión de vapor, etc. (Véase Goldberg, 1981).

Las técnicas experimentales anteriormente mencionadas miden la actividad del disolvente (su potencial químico). Es en este contexto donde aparece el coeficiente osmótico práctico,  $\Phi$ , definido para un electrolito único (Harned & Owen, 1958; Robinson & Stokes, 1955; Staples et al, 1977) por la expresión siguiente:

$$\mu_1 = \mu_1^o - \nu \Phi RT m M_1 / 1000 = RT \ln a_1 \quad (4.1.1)$$

o sea:

$$\Phi = - \left( \frac{1000}{\nu m M_1} \right) \cdot \ln a_1 \quad (4.1.2)$$

donde  $\mu_1$  es el potencial químico del disolvente en la disolución de molaridad  $m$ ,  $\mu_1^o$  el potencial químico del disolvente puro y  $a_1$  la actividad del disolvente en la disolución. Como podemos ver a través de la expresión (4.1.1) el estado de referencia para  $\mu_1$  es el disolvente puro y por consiguiente no es necesario extrapolar los resultados a concentración cero de soluto con la ayuda de teorías del tipo DH. Parece pues interesante el estudio de  $\Phi$  ya que soslayamos en principio la existencia de un parámetro análogo a  $\delta$  que aparecía en el tratamiento de  $\ln \gamma_{\pm}$ .

Por otra parte la mayoría de medidas experimentales a temperaturas elevadas (60-100°C) obtienen valores para  $\Phi$ , que permiten en principio obtener  $\ln \gamma_{\pm}$  mediante la integración de la ecuación de Gibbs-Duhem. Sin embargo es preferible utilizar los valores experimentales de  $\Phi$  para evitar los problemas numéricos asociados al cálculo de  $\ln \gamma_{\pm}$ .

Por todas las razones anteriores, es necesario disponer de la expresión de  $\Phi$  que proporciona el modelo de Bahe con el objeto de tratar

los resultados experimentales directos. Se ha procedido, por consiguiente, a su obtención ya que la expresión correspondiente no existe en la literatura.

#### 4.2.- EXPRESION GENERAL DE $\phi$

Para obtener  $\phi$ , utilizamos la expresión (Glasstone, 1955; Staples et al., 1977):

$$\phi = 1 + \frac{1}{m} \int_0^m m \, d \ln \gamma_{\pm} \quad (4.2.1)$$

Utilizando la relación entre  $\gamma_{\pm}$  y  $f_{\pm}$  (3.3.1) la expresión anterior se puede escribir en términos de  $f_{\pm}$ :

$$\begin{aligned} \phi &= 1 + \frac{1}{m} \int_0^m m \, d \ln f_{\pm} - \frac{1}{m} \int_0^m m \, d \ln \left( 1 + \frac{\nu M_1 m}{1000} \right) = \\ &= 1 + \frac{1}{m} \int_0^m m \, d \ln f_{\pm} - \left\{ 1 - \frac{1000}{\nu M_1 m} \ln \left( 1 + \frac{\nu M_1 m}{1000} \right) \right\} \end{aligned} \quad (4.2.2)$$

Para evaluar la integral, utilizamos la expresión de  $\ln f_{\pm}$  que da el modelo de Bahe (3.2.1) y se tiene:

$$d \ln f_{\pm} = -A \frac{1}{3} c^{-2/3} dc + B dc \quad (4.2.3)$$

expresión que requiere utilizar una expresión del tipo  $c = f(m, T)$ . Se han empleado para ello dos expresiones. Una es la relación (3.3.3):

$$c = \rho_0 m + B' m^2 + C' m^3$$

cuyos valores se encuentran en el Anexo 1. La segunda es una modificación de la anterior sin término en  $m^3$  que servirá para los exponentes fraccionarios de  $c$ :

$$c = \rho_0 m + \tilde{B}' m^2 \quad (4.2.4)$$

y cuya precisión es suficiente para nuestro caso (Véase el Anexo 1 para los valores de  $\tilde{B}'$  y la calidad del ajuste 4.2.4). La expresión (3.3.3) se ha utilizado en el cálculo de  $dc$  en función de  $dm$ .

Diferenciando (3.3.3), sustituyéndolo en (4.2.3) e integrando se

llega a:

$$\int_0^m m \ln f_{\pm} = -\frac{A}{3} \int_0^m \frac{\rho_0 m dm}{c^{2/3}} - \frac{A}{3} \int_0^m \frac{2B' m^2 dm}{c^{2/3}} - \frac{A}{3} \int_0^m \frac{3C' m^3 dm}{c^{2/3}} +$$

$$+ B \int_0^m (\rho_0 + 2B' m + 3C' m^2) dm \quad (4.2.5)$$

Para calcular las tres primeras integrales realizamos las siguientes operaciones:

$$c^{2/3} = (\rho_0 m + \tilde{B}' m^2)^{2/3} = \rho_0^{2/3} m^{2/3} \left(1 + \frac{B'}{\rho_0} m\right)^{2/3} \quad (4.2.6)$$

El término entre paréntesis (potencia 2/3) puede ser desarrollado en una serie de Taylor rápidamente convergente hasta la molalidad de saturación, ya que se verifica  $\left| \left(\frac{B'}{\rho_0}\right) m_{\text{sat}} \right| < 1$ . Por los haluros alcalinos a 25°C por ejemplo, este término se sitúa habitualmente entre 0.3 y 0.4. Podemos escribir:

$$\left(1 + \frac{\tilde{B}'}{\rho_0} m\right)^{-2/3} = \sum_{j=0}^{\infty} a_j m^j ; \quad a_0 = 1 \quad (4.2.7)$$

y sustituyendo el desarrollo (4.2.7) en (4.2.5.) y realizando las integraciones se llega a

$$\int_0^m m \ln f_{\pm} = -\frac{A}{3} \rho_0^{1/3} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{a_j}{j+4/3} m^{j+4/3} - \frac{A}{3} \frac{2B'}{\rho_0^{2/3}} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{a_j}{j+7/3} m^{j+7/3} -$$

$$- \frac{A}{3} \frac{3C'}{\rho_0^{2/3}} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{a_j}{j+10/3} m^{j+10/3} + B \left\{ \rho_0 \frac{m^2}{2} + 2B' \frac{m^3}{3} + 3C' \frac{m^4}{4} \right\} \quad (4.2.8)$$

Introduciendo este resultado en la expresión de  $\phi$  (4.2.2) se tiene finalmente:

$$\phi = 1 + \sum_{j=0}^{\infty} A_j \phi_j^{j+1/3} + B x(m) - \left\{ 1 - \frac{10^3}{\nu M_1 m} \ln \left( 1 + \frac{\nu M_1 m}{1000} \right) \right\} \quad (4.2.9)$$

con:

$$A_0^\phi = -\frac{A \rho_0^{1/3}}{4} \quad (4.2.10)$$

$$A_1^\phi = -\frac{A \rho_0^{1/3}}{7} (a_1 + 2B') \quad (4.2.11)$$

$$A_j^\phi = -\frac{A}{3} \frac{\rho_0^{1/3}}{j+4/3} (a_j + 2B'a_{j-1} + 3C'a_{j-2}), \quad j \geq 2 \quad (4.2.12)$$

$$x(m) \equiv \frac{\rho_0}{2} m + \frac{2B'}{3} m^2 + \frac{3C'}{4} m^3 \quad (4.2.13)$$

La expresión (4.2.10) constituye la pendiente límite del coeficiente osmótico según el modelo de Bahe, válida en principio a bajas concentraciones. En efecto, en este caso se tiene:

$$\ln \left( 1 + \frac{\nu M_1 m}{1000} \right) \simeq \frac{\nu M_1 m}{1000} \quad (4.2.14)$$

y el término entre  $\{ \quad \}$  desaparece. Por otra parte los términos asociados a B (en  $m$ ,  $m^2$  y  $m^3$ ) son despreciables frente a los de la serie y se tiene el comportamiento límite para el coeficiente osmótico según el modelo de Bahe (solo contribuye el término con  $j=0$  a medida que  $m \rightarrow 0$ ):

$$\phi - 1 \simeq A_0^\phi m^{1/3}; \quad c \rightarrow 0 (m \rightarrow 0) \quad (4.2.15)$$

$(A_0^\phi < 0)$

A concentraciones (molalidades) mayores es necesario utilizar la expresión completa para  $\phi$  (4.2.9). Para el cálculo de la serie se han considerado solamente los términos hasta  $j=4$  debido a la rápida convergencia de la misma. Utilizando los valores de A (fcc y bcc) así como  $\rho_0$ ,  $B'$ ,  $C'$ ,  $B'$  para cada soluto y temperatura se han obtenido los valores de  $A_j^\phi$ ,  $0 \leq j \leq 4$ . En las tablas IV.1, IV.2 y IV.3 se muestran, para una estructura tipo fcc, los valores obtenidos para todos los haluros alcalinos a 25°C y los del NaCl y el KCl en el dominio 0-100°C, respectivamente. Como puede verse la convergencia es muy rápida. El segundo coeficiente  $A_1^\phi$  es el 1% del primero (pendiente límite) y el tercero  $A_2^\phi$  es del orden  $\sim 0.01\%$  de  $A_0^\phi$ . Esto se puede comprobar teniendo en cuenta que, por ejemplo, para el KCl para  $m=4.8$  ( $\sim m_{\text{sat}}$  a 25°C) el error cometido en el desarrollo (4.27) tomando solo 3 términos es del 0.04%. Es decir el error queda enmascarado dentro de la dispersión y errores experimentales. Podemos concluir diciendo que hemos obtenido una expresión para  $\phi$  con un nivel de precisión adecuado para el tratamiento de los resultados experimentales a través del modelo de Bahe. En los apartados siguientes discutiremos el método de aná

Soluto	$A_1^\phi \times 10^3$	$A_2^\phi \times 10^5$	$A_3^\phi \times 10^8$	$A_4^\phi \times 10^9$
LiCl	2.7005	- 2.88426	- 20.0936	- 2.03382
LiBr	2.85217	- 2.64118	- 18.4942	- 1.91903
LiI	4.8723	- 9.26238	-105.852	- 17.4602
NaF	-0.102014	0.00337	- 0.0017	0.000009
NaCl	2.37232	2.04413	23.1856	3.07523
NaBr	3.31077	- 2.96118	- 28.2325	- 4.20619
NaI	4.93258	- 9.64729	-124.146	- 23.2269
KF	1.21861	0.48079	2.83713	0.193128
KCl	3.70510	- 2.33777	- 21.3981	- 3.42206
KBr	4.68361	- 8.66558	-121.29	- 24.9969
KI	6.2733	-16.1095	-268.516	- 64.9433
RbF	1.8068	1.05693	9.24737	0.93332
RbCl	4.58345	- 7.44233	- 94.638	- 17.8485
RbBr	5.4668	-11.9183	-179.064	- 39.2668
RbI	6.91589	-20.9182	-398.964	-109.971
CsF	2.70356	2.36646	30.9812	4.67882
CsCl	5.63695	-10.9503	-150.549	- 30.409
CsBr	6.38789	-17.7091	-318.012	- 82.7251
CsI	7.83964	-31.5788	-725.561	-238.268

Tabla IV.1.- Valores de  $A_1^\phi$ ,  $A_2^\phi$ ,  $A_3^\phi$  y  $A_4^\phi$  para los haluros alcalinos a 25°C. Estructura fcc. El valor de  $A_0^\phi$  (pendiente límite de  $\phi^{-1}$ ) vale .166158 y es común a todos los haluros alcalinos.

Tabla IV.2.- Valores de  $A_0, A_1, A_2, A_3$  y  $A_4$  en función de la temperatura para el NaCl. Estructura tipo fcc.

t(°C)	$A_0$	$A_1 \times 10^3$	$A_2 \times 10^5$	$A_3 \times 10^7$	$A_4 \times 10^9$
0	-0.161754	1.92055	6.33292	5.93059	7.12024
5	-0.16259	2.22017	1.62478	1.77777	2.24361
10	-0.163449	2.14384	4.08715	4.09318	5.1304
15	-0.164340	2.22814	3.30913	3.42152	4.35808
20	-0.16523	2.31243	2.53111	2.74986	3.58575
25	-0.166158	2.37232	2.04413	2.31856	3.07522
30	-0.167114	2.42261	1.6365	1.94969	2.62839
40	-0.169112	2.49347	1.12315	1.47871	2.04864
50	-0.171242	2.53846	0.81549	1.18952	1.68352
60	-0.173513	2.5638	0.62155	1.00047	1.43697
70	-0.175938	2.49948	1.95894	2.30223	3.12364
75	-0.177235	2.53428	1.25143	1.60526	2.21138
80	-0.178531	2.56908	0.543929	0.90831	1.29911
90	-0.181302	2.48419	1.90921	2.20412	2.93927
100	-0.184259	2.45633	2.12063	2.3723	3.11465

Tabla IV.3.- Valores de  $A_1, A_2, A_3$  y  $A_4$  en función de la temperatura para el KCl. Estructura tipo fcc. Los valores de  $A_0$  son los mismos que para el NaCl (véase la tabla IV.2).

t(°C)	$A_1 \times 10^3$	$A_2 \times 10^5$	$A_3 \times 10^7$	$A_4 \times 10^9$
0	3.15859	5.74672	8.58893	15.6337
10	3.4388	1.14885	2.59708	5.20648
20	3.62287	-1.308	-0.72688	-0.82088
25	3.7051	-2.33777	-2.13981	-3.42206
30	3.75127	-2.70006	-2.64072	-4.35911
40	3.85917	-4.08962	-4.55124	-7.87976
50	3.89419	-4.33308	-4.88675	-8.50331
60	3.90516	-4.15645	-4.63781	-8.03955
70	3.75925	-3.83283	-4.46198	-8.16605
80	3.87886	-3.74113	-4.03907	-6.872
90	3.68451	-2.76932	-2.86429	-4.93292
100	3.77281	-2.3442	-2.12612	-3.3423

lisis de la expresión (4.2.9) y su aplicación a los resultados experimentales existentes para el NaCl y KCl en función de la temperatura y la concentración.

#### 4.3.- TIPOS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES UTILIZADOS Y METODO DE ANALISIS

De las medidas existentes de  $\phi$  se han considerado principalmente las obtenidas por medio del descenso de la presión de vapor y las isopiásticas. Las medidas del descenso del punto de congelación están limitadas al entorno de 0°C y para molalidades superiores a 0.01, la utilización de este método para la obtención de valores satisfactorios del coeficiente osmótico depende mucho de la precisión con la cual los datos auxiliares ( $L\phi$ , entalpía relativa molar aparente y  $C_p, \phi$  capacidad calorífica molar aparente) son conocidos (Goldberg, 1981). Para las restantes técnicas con excepción de la elevación del punto de ebullición (véase Goldberg, 1981; Staples y Nuttall, 1977), los resultados son más escasos y su fiabilidad no está suficientemente estudiada. En general no se han tenido en cuenta, excepto cuando, en ausencia de otro tipo de medidas, los resultados parecían ser coherentes con el comportamiento generalizado en función de la temperatura y, concentración. A continuación se comentan brevemente los dos métodos utilizados para recalcularse los valores de  $\phi$  a través de los datos de la bibliografía...

Las medidas directas de la presión de vapor nos dan el valor de ésta correspondiente al disolvente, cuando la disolución tiene una molalidad  $m$ . El coeficiente osmótico  $\phi$ , se calcula a base de la expresión (Staples y Nuttall, 1976, 1977; Rard et al., 1977):

$$\phi = \frac{1000}{\nu m M_1} \ln\left(\frac{p_0}{p}\right) + \frac{1000 B(p_0 - p)}{\nu m M_1 RT} \quad (4.3.1)$$

donde  $p_0$  es la presión de vapor del disolvente puro a la misma temperatura  $T$  y  $B$  es el segundo coeficiente del virial para el vapor del disolvente (en nuestro caso, agua). Siempre que ha sido posible se ha recalculado utilizando los mismos valores de  $p_0$  y  $B$ . Sobre este tema, debemos notar que diferentes autores utilizan diferentes valores de  $B$  (McCulloch et al, 1952; Keyes, 1958; Wexler et al, 1971) así como diferentes valores de  $p_0$ . Esto puede ocasionar variaciones en la tercera cifra decimal de  $\phi$  según el método de cálculo, aún tratándose de los mismos datos experimentales. Los detalles acerca de los valores de  $p_0$  y  $B$  utilizados en el intervalo 0-100°C pueden verse en el Anexo 3.

Cuando la disolución de molalidad  $m$  y coeficiente osmótico  $\phi$  está en equilibrio isopiástico con una disolución standard cuyo coeficiente osmótico  $\phi^*$  es conocido en función de la concentración, se tiene (Harned & Owen, 1958; Robinson & Stokes, 1955; Platford, 1979):

$$\phi = \frac{\nu^* \phi^* m^*}{\nu m} \quad (4.3.2)$$



donde los términos con \* se refieren a la disolución patrón. Los detalles de las restantes técnicas cuyos datos hemos utilizado pueden verse en el reciente trabajo de Desnoyers (1979). En estos casos se utilizaron los valores de  $\phi$  dados por los respectivos autores.

Una vez se tiene  $\phi = \phi(m)$  a una temperatura determinada se puede proceder a la aplicación de la ecuación que el modelo de Bahe da para  $\phi$ . Para ello escribimos la ecuación (4.2.9) en la forma:

$$D\phi = Bx(m) \quad (4.3.3)$$

donde  $x(m)$  ya se ha definido (ecuación 4.2.13) y  $D\phi$  es :

$$D\phi \equiv \phi - 1 - \sum_{j=0}^{\infty} A_j \phi m^{j+1/3} + \left\{ 1 - \frac{1000}{\nu M_1 m} \ln \left( 1 + \frac{\nu M_1 m}{1000} \right) \right\} \quad (4.3.4)$$

Por consiguiente si representamos  $D\phi$  en función de  $x(m)$ , en el dominio de validez del modelo, la representación debe ser una recta que pasa por el origen con pendiente B. Al mismo tiempo, los valores de B obtenidos podrán ser comparados con los obtenidos mediante  $\ln \gamma_{\pm}$  y medidas de fem a diferentes temperaturas. Otro tanto se podrá realizar con los valores de  $m_{\max}$  que resulten del tratamiento de  $\phi$ .

#### 4.4.- APLICACION AL NaCl Y KCl EN EL INTERVALO 0-100°C

El método anteriormente comentado se ha aplicado a los resultados existentes para el NaCl y el KCl en el intervalo 0-100°C. Se ha considerado el mayor número posible de resultados experimentales para poder analizar lo mejor posible la bondad del modelo teniendo en cuenta las dificultades de tipo experimental.

En las gráficas 4.1 a 4.5 podemos ver los resultados de la representación  $D\phi$  en función de  $x(m)$  para algunas temperaturas representativas en el dominio que consideramos. Las figuras 4.6 y 4.7 muestran el mismo tipo de resultados, muestran el mismo tipo de resultados, más escasos en cantidad, para las disoluciones acuosas del KCl en el intervalo 0-100°C.

Como podemos ver, las representaciones son muy satisfactorias en general, teniendo en cuenta la dispersión que existe de unos autores a otros. Ello queda patente en las figuras 4.1 para el NaCl a 25°C y la 4.7 para el KCl a la misma temperatura.

Para el NaCl el dominio de validez se sitúa siempre alrededor de 4 m a todas las temperaturas. Únicamente a 100°C y molalidades moderadas ( $\sim 0.8$ ) parece existir un comportamiento ligeramente discrepante del lineal (recta y puntos marcados con 1 en la figura 4.5). Sin embargo para los restantes resultados experimentales a la misma temperatura este comportamiento no es relevante. Cuando se disponga de más resultados experimentales se podrá analizar con mayor detalle este hecho.

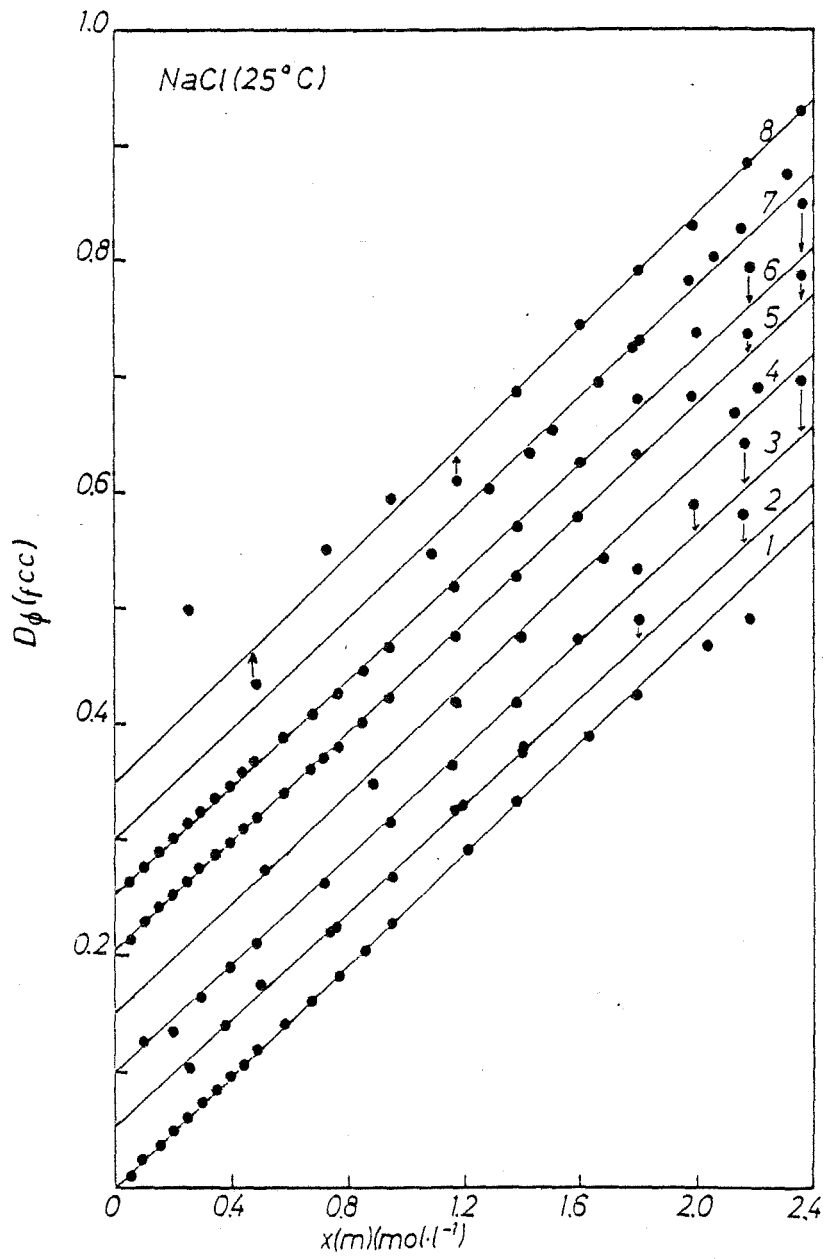


Fig. 4.1

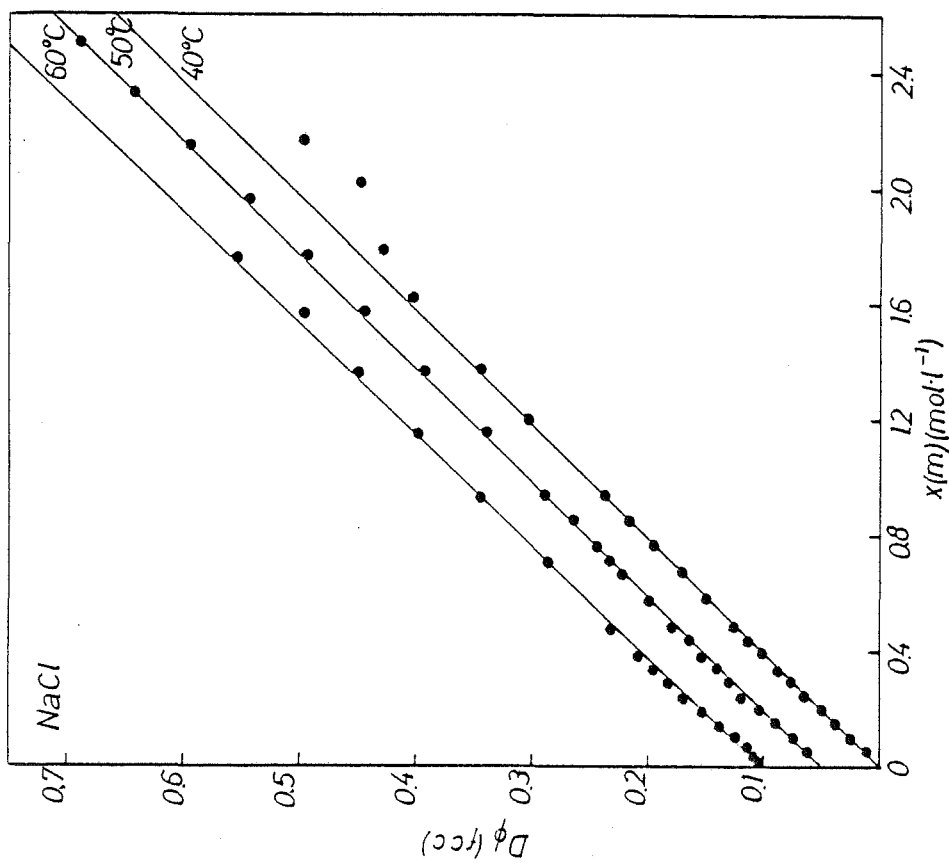


Fig. 4.3

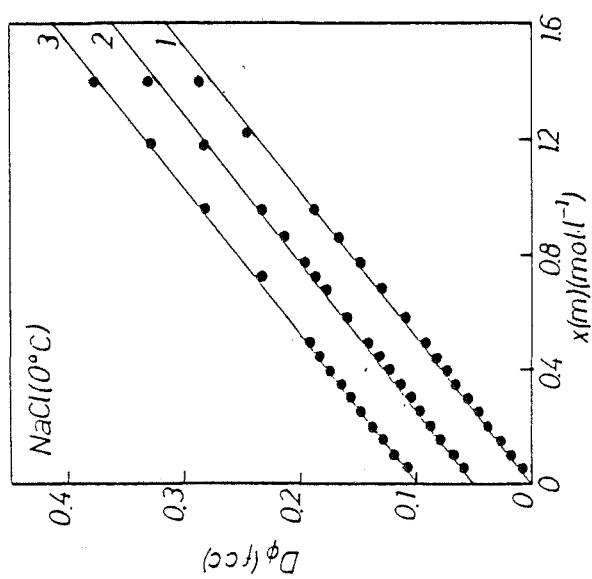


Fig. 4.2

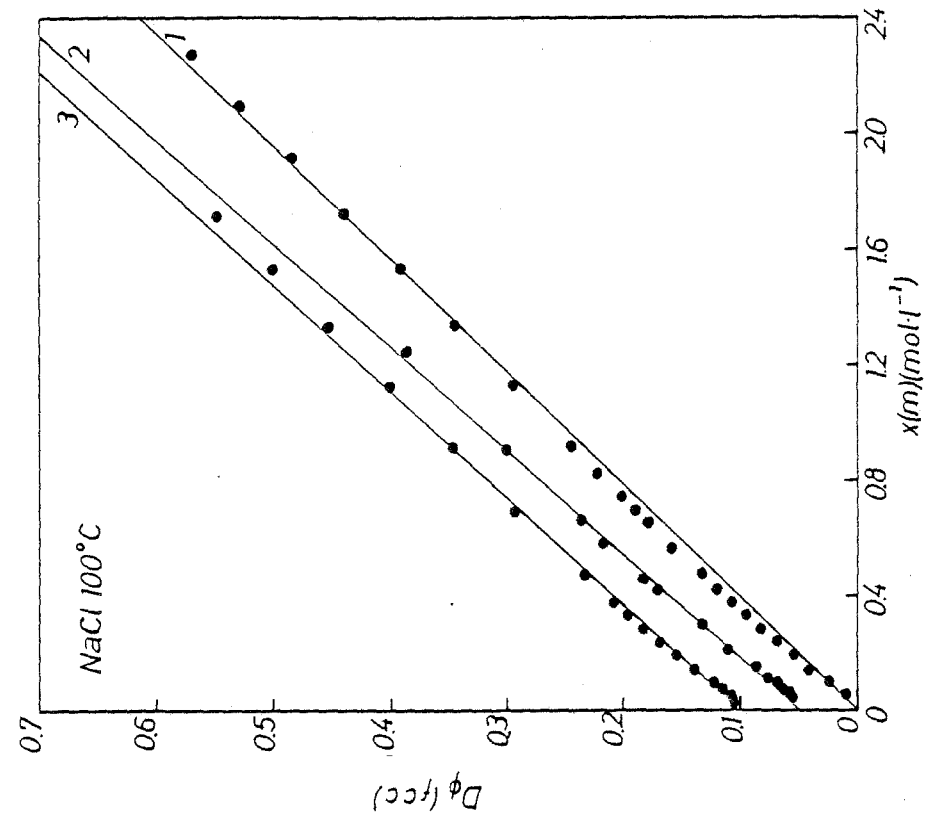


Fig. 4.5

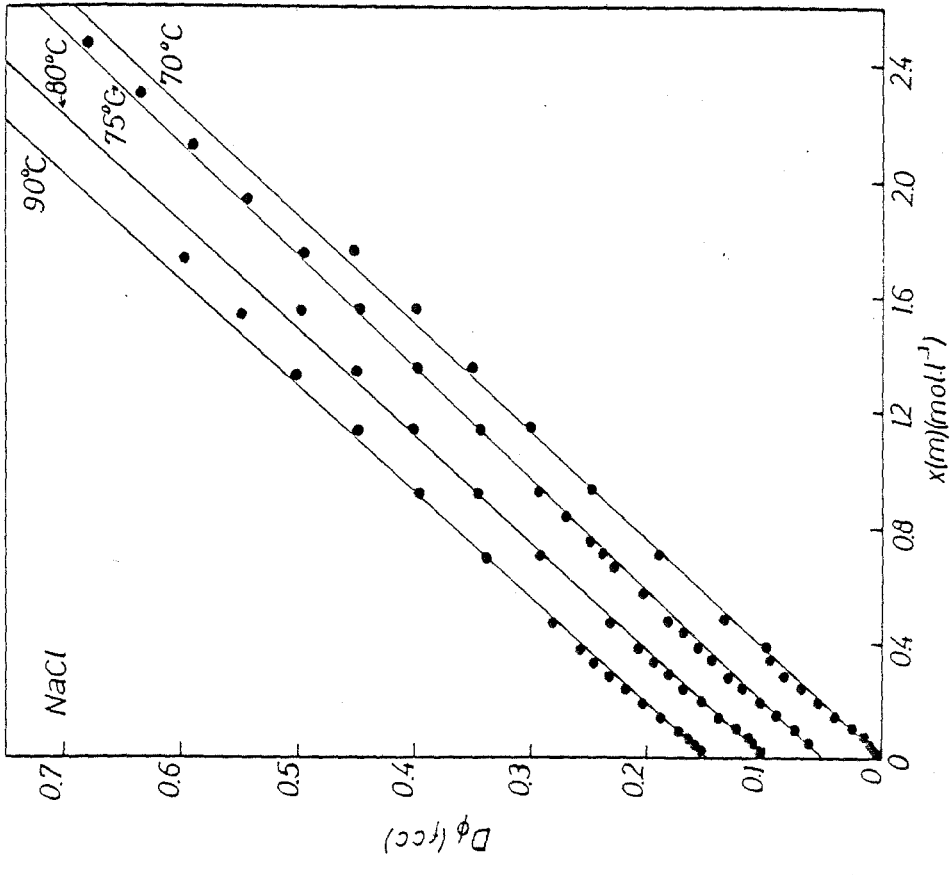


Fig. 4.4

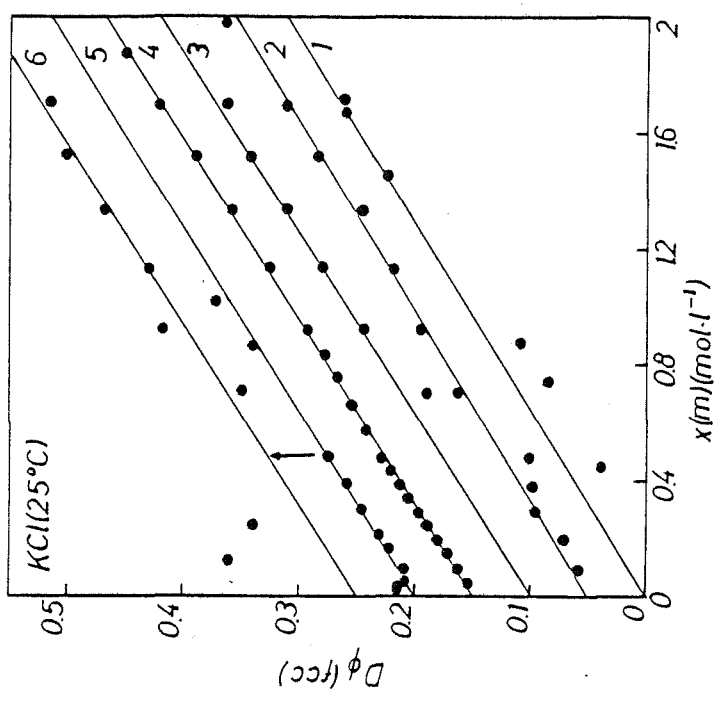


Fig. 4.7

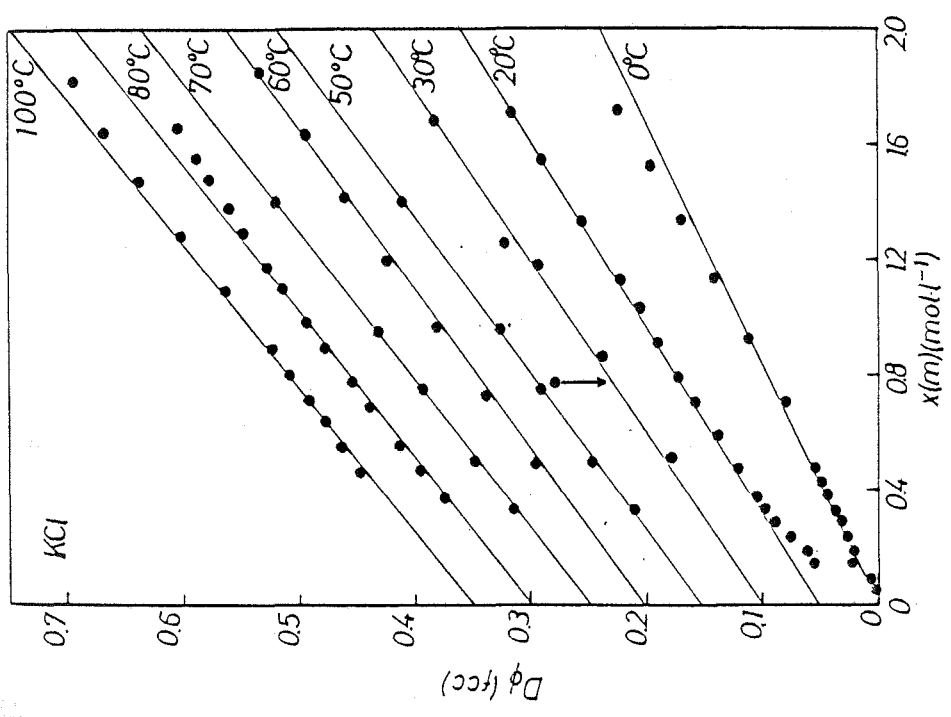


Fig. 4.6

Los coeficientes de regresión obtenidos son: para todas las temperaturas,  $r \geq .999$  y la desviación estandar de  $D\phi$  es del orden de  $10^{-3}$  dependiendo de la calidad de los datos experimentales. Los valores de B obtenidos en función de la temperatura se muestran en la tabla IV.4 y en el Anexo 2 se pueden encontrar las referencias de todos los datos experimentales utilizados. Como comparación el valor de  $B\phi$  a  $25^\circ\text{C}$ ,  $.237 \pm .004$  coincide dentro del error con el obtenido a través de  $\ln \gamma_{\pm}$ ; su diferencia es del  $\sim 0.8\%$ , resultado muy satisfactorio teniendo en cuenta el diverso tipo de medidas empleadas para obtener  $\phi$  y su tratamiento numérico.

Con respecto al KCl, el número de resultados experimentales es menor que para el NaCl. El dominio de validez del modelo de Bahe, para  $\phi$ , se sitúa a todas las temperaturas alrededor del intervalo 3-3.6 m. Los valores del coeficiente de regresión son siempre  $\geq .999$  a todas las temperaturas y  $\sigma \sim 10^{-3}$ . Dentro de la dispersión experimental, de forma análoga al NaCl, no parece apreciarse un efecto de la temperatura sobre el dominio de validez del modelo de Bahe para  $\phi$ . Los valores de B obtenidos se encuentran resumidos en la tabla IV.4. Del mismo modo, en el Anexo 2 se dan las referencias de los resultados experimentales utilizados en este trabajo. La discrepancia entre el valor de  $B\phi$  obtenido a  $25^\circ\text{C}$  con el correspondiente obtenido a través de  $\ln \gamma_{\pm}$  es del 1.75%, mayor que en el caso del NaCl. Esto es debido, principalmente, a la mayor calidad de los resultados experimentales como puede verse en la figura 4.7.

En el caso de las disoluciones acuosas del KCl, existen varios trabajos que dan los resultados de las medidas, directamente a través de los valores de  $\gamma_{\pm}$  y no de los resultados experimentales directos. En este caso, para tener una mejor información sobre la curva  $B=B(t)$  para el KCl, los resultados de  $\gamma_{\pm}$  a varias temperaturas se analizaron siguiendo el método expuesto en el apartado 3.3.

Los resultados se muestran en las figuras 4.8 a la 4.11 donde se puede comprobar la excelente linealidad obtenida. Esto queda patente pues los coeficientes de regresión son muy buenos,  $.9996 \leq r \leq .9999$  a todas las temperaturas consideradas. Sin embargo, la aparente calidad de los resultados puede ser debida en parte al "suavizado" ocasionado por el tratamiento numérico que se emplea para obtener  $\gamma_{\pm}$ . Los valores de B obtenidos por este método para las diferentes temperaturas se muestran en la tabla IV.5. Finalmente como era de esperar, la concordancia con el valor de B obtenido a través de la tabulación de Hamer y Wu, es muy buena,  $\sim 0.8\%$ .

Interesa obtener una idea global del comportamiento del modelo de Bahe en función de la temperatura para las disoluciones consideradas (NaCl y KCl) a través de la función de Gibbs de exceso (expresión 3.1.1) y por tanto de  $\gamma_{\pm}$  y  $\phi$ . Para ello deberemos considerar conjuntamente los resultados obtenidos con los diferentes métodos empleados. Este análisis es el que realizaremos en el apartado siguiente.

#### 4.5.- DISCUSION GENERAL DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE NaCl Y KCl EN EL INTERVALO 0-100°C

Para las disoluciones acuosas de NaCl se obtienen, de acuerdo con el modelo de Bahe, representaciones lineales muy satisfactorias para

t(°C)	B(NaCl)	B(KCl)
0	.1953	.1173
15	.2285	--
20	.2316	.1536
25	.2365	.1566
30	.2434	.1677
40	.2535	--
50	.2541	.1832
60	.2601	.1813
70	.2655	.1917
75	.2574	--
80	.2687	.1944
90	.2702	--
100	.2753 (*)	.1969

Tabla IV.4.- Valores de B en función de la temperatura para el NaCl y el KCl obtenidos según el modelo de Bahe. Estructura tipo fcc. Medidas de  $\phi$  a través de diferentes técnicas. Cuando hay más de un ajuste se da el valor medio.

(\*) En el cálculo de B se ha despreciado uno de los valores debido a la gran discrepancia observada en la dependencia con la temperatura.

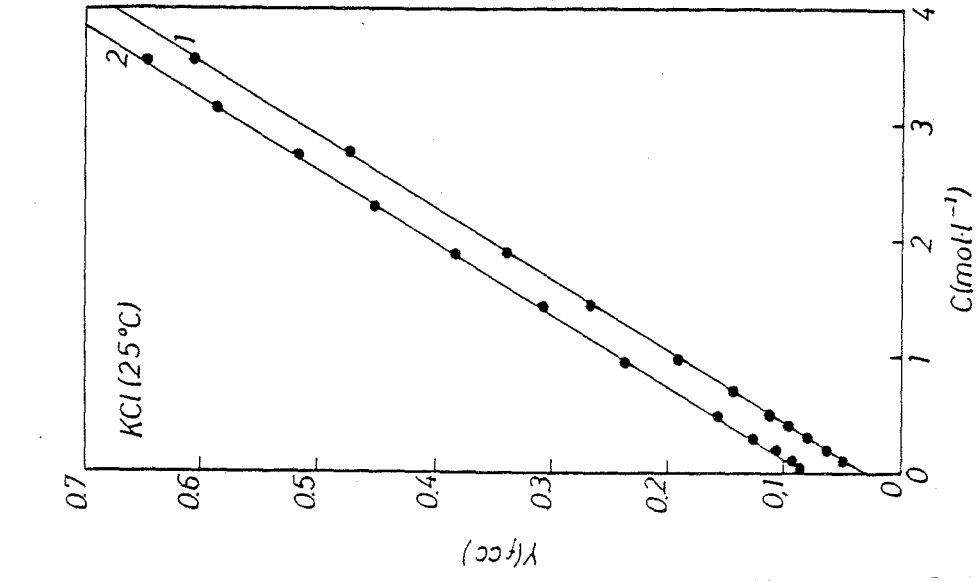


Fig. 4.9

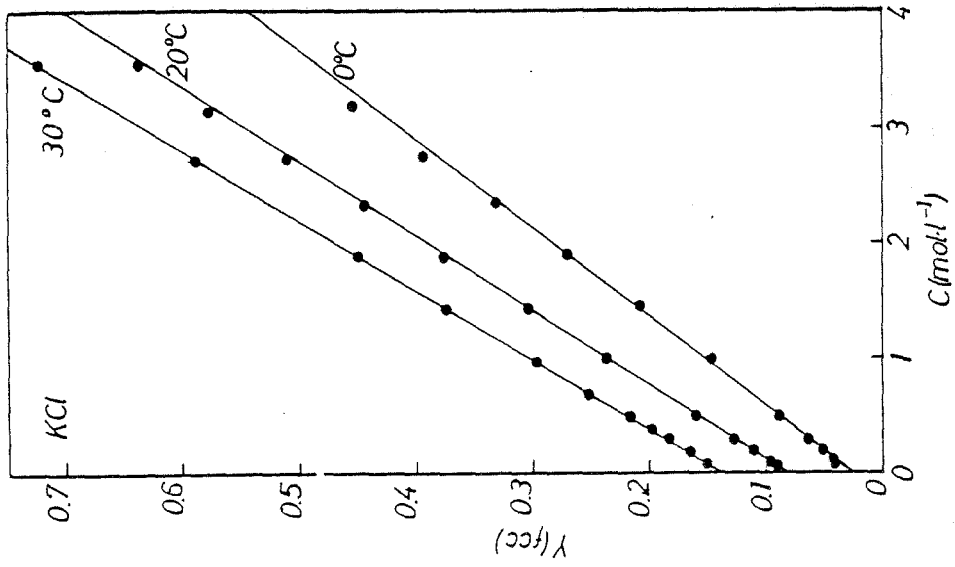


Fig. 4.8



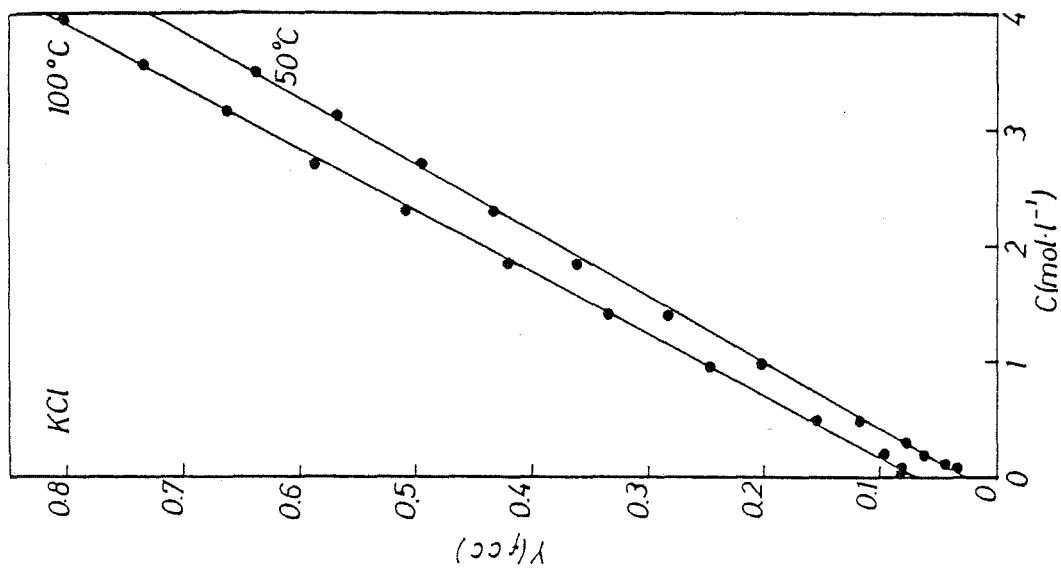


Fig. 4.11

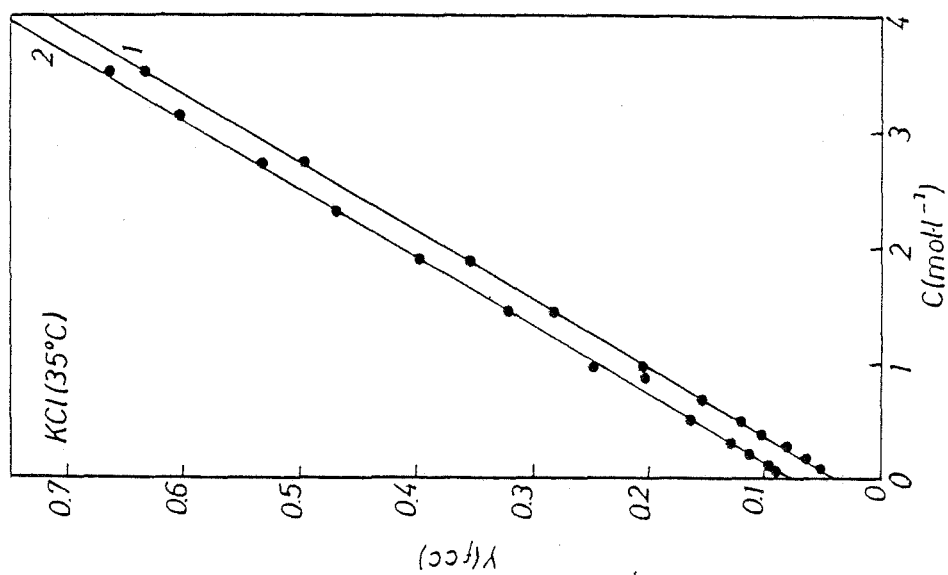


Fig. 4.10

t(°C)	B	$\sigma$
0	.129480	.025728
20	.156409	.030265
25-1	.161756	.034434
25-2	.160523	.031268
30	.166380	.036400
35-1	.170721	.036442
35-2	.167025	.031426
50	.173337	.031559
100	.188620	.020294

Tabla IV.5.- Valores de B a varias temperaturas para el KCl. Fueron obtenidos según el modelo de Bahe para una estructura tipo fcc, utilizando datos de  $\ln \delta_{\pm}$ . La  $m_{\max}$  es  $\sim 4m$  excepto a 0°C que es  $\sim 3m$ . El valor de r (coeficiente de regresión) está comprendido entre .9996 - .9999

todas las temperaturas hasta concentraciones  $\sim 4$  m. Se concluye pues, que el comportamiento del potencial químico del soluto y el del disolvente (y con ellos el de  $G^{\text{ex}}$ ) se puede interpretar mediante el modelo considerando una estructura tipo fcc. Es de notar que, contra lo que podía esperarse, no se manifiesta en forma relevante el efecto de la temperatura (agitación térmica) sobre el dominio de validez de un modelo que presupone un ordenamiento espacial de los iones en la disolución. Esto puede ser debido a que las magnitudes termodinámicas consideradas hasta ahora,  $\delta_{\pm}$  y  $\phi$ , no son suficientemente sensibles para detectar estos efectos. Por ello, es condición necesaria que el modelo de Bahe funcione bien para  $\delta_{\pm}$  y  $\phi$ , pero no tenemos una garantía total de su "exactitud" para representar las propiedades termodinámicas de la disolución. Así pues, es necesario analizar otro tipo de magnitudes termodinámicas, lo que se expondrá en los capítulos siguientes.

En cuanto a la dependencia con la concentración, únicamente a  $25^{\circ}\text{C}$  donde los datos experimentales llegan hasta la saturación muestran que para  $C \geq 5 \text{ mol.l}^{-1}$  comienzan a aparecer desviaciones del comportamiento lineal, mostrando una dependencia de B con la concentración. Este comportamiento, debe estar asociado al efecto del campo eléctrico de los restantes iones sobre el dieléctrico cercano al ión considerado. A estas concentraciones su influencia no puede despreciarse y su variación debe introducirse en B, que deja de ser constante.

La variación de B con la temperatura y por consiguiente de las interacciones asociadas con el gradiente de constante dieléctrica, se muestra en la figura 4.12 donde se han representado los valores de B obtenidos a base de  $\delta_{\pm}$  (fem) y  $\phi$ . Como puede verse los valores de B dependen del tipo de resultados utilizado para su determinación. Podemos ver sin embargo la pauta del comportamiento  $B=B(t)$ . B es positivo a todas las temperaturas y se tiene que  $(\partial B/\partial t) > 0$  en el dominio considerado. A temperaturas elevadas ( $t \geq 70^{\circ}\text{C}$ ) existe una mayor dispersión (véase el valor a  $75^{\circ}\text{C}$ ). Sin embargo si prescindimos de los resultados a  $75^{\circ}\text{C}$  y a  $100^{\circ}\text{C}$  de la misma referencia (Gibbard et al, 1974) cuyos resultados se desvían del comportamiento general, se puede obtener un comportamiento suave a temperaturas elevadas cercanas hasta  $100^{\circ}\text{C}$ . Los valores finales, considerados como los mejores para los datos experimentales disponibles, se muestran para el NaCl en la tabla IV.6. Como máximo teniendo en cuenta la dispersión, los valores numéricos de B se pueden dar con cuatro cifras.

Los valores aquí obtenidos para el NaCl se comparan favorablemente con los obtenidos en un primer trabajo (Gómez Estevez, Tesina, 1981) utilizando las pendientes calculadas con los valores de  $\epsilon$  para el agua de Owen et al. (1961) junto con los  $\delta_{\pm}$  tabulados por Harned y Owen (1958) y Robinson & Stokes (1955). Sin embargo, el método empleado en el presente trabajo es más satisfactorio al utilizar, en lo posible, referencias originales con lo cual se puede acotar más realísticamente las posibilidades del modelo de Bahe. Para obtener la tabla IV.6 y la gráfica 4.12 no se han utilizado los valores de B obtenidos mediante las medidas de fem que se dan en la tabla III.8 debido al bajo rango de concentraciones que se considera en este tipo de medidas y el mayor error en los resultados. Sin embargo la concordancia es satisfactoria dentro del error.

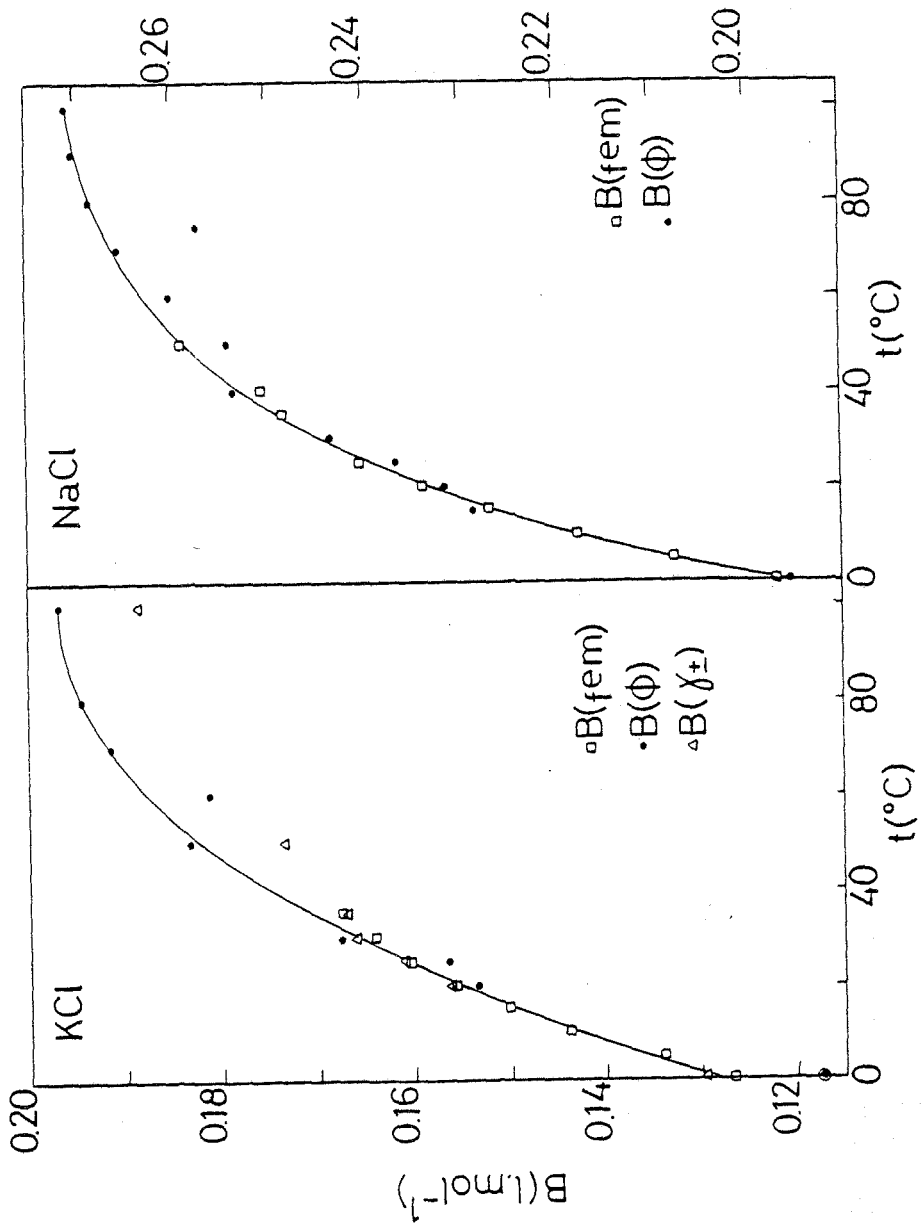


Fig. 4.12

t(°C)	B(NaCl)	B(KCl)
0	.195920	.128075
2	.200622 (1)	---
5	.207674	.134052
10	.217302	.143887
12.5	.222484 (2)	.147061 (2)
15	.227665	.150234
20	.232686	.155250
25	.238561 (3)	.159440 (6)
30	.24405	.166168
35	.24859	.168264
40	.25198	.172226 (7)
50	.25648	.178284
60	.260051	.181343
70	.265503	.191691
75	.267086 (4)	.193027 (8)
80	.268669	.194363
90	.270202	.195632 (9)
100	.271109 (5)	.196901 (10)

Tabla IV.6.- Valores finales del coeficiente B para el NaCl y el KCl en función de la temperatura (0-100°C).

- (1) Valor interpolado linealmente entre 0 y 5°C
- (2) interpolado linealmente entre 10 y 15 °C
- (3) valor obtenido con los datos de Hamer y Wu = .238936
- (4) promedio entre 70 y 80°C. El valor obtenido experimentalmente era muy bajo.
- (5) Este valor de B a 100°C no es la media de las tres medidas que hay a esta temperatura. Es el más coherente con una extrapolación lineal desde 90°C con los datos a 80 y 90°C respectivamente.
- (6) El valor obtenido con los datos de Hamer y Wu es .1598
- (7) Valor medio entre 30 y 50°C
- (8) Valor medio entre 70 y 80 °C
- (9) Valor medio entre 80 y 100°C
- (10) No es el valor medio, es el más idóneo según el comportamiento que se observa en la figura 4.12

Unicamente a 70°C, cuando el valor de B disminuye frente al de 55°C podría interpretarse como un posible efecto de la temperatura sobre B a bajas concentraciones donde las interacciones son más débiles para "sostener" la estructura iónica. Son necesarios, sin embargo, ulteriores resultados experimentales para realizar un análisis más cuidadoso de este aspecto.

Para las disoluciones acuosas del KCl, al mismo modo que las de NaCl, se obtiene un buen comportamiento lineal hasta  $\sim 4$  m, prácticamente hasta la saturación para esta sal. Es decir, el modelo de Bahe representa satisfactoriamente la variación de  $\delta_{\pm}$  y  $\Phi$  para las disoluciones acuosas del KCl en función de la temperatura (0-100°C) y concentración suponiendo una estructura tipo fcc.

En la figura 4.12 se representan los diversos valores de B en función de la temperatura. A primera vista ya se observa que para temperaturas menores de 35°C queda, dentro de la dispersión, clara la variación de B con la temperatura que sigue una pauta análoga al NaCl. A temperaturas mayores de 35°C la escasez de datos existentes así como su gran dispersión hacen difícil establecer con claridad la variación de B con la temperatura. Los valores de B obtenidos a través de  $\delta_{\pm}$  son muy inferiores que los correspondientes calculados a partir de  $\Phi$ . Teniendo en cuenta que estos últimos provienen de resultados experimentales directos y que muestran un mejor comportamiento tanto cualitativo como cuantitativo (excepto a 60°C), son los que se han considerado como más satisfactorios, para expresar el comportamiento de B para el KCl a temperaturas elevadas ( $50^{\circ}\text{C} \leq t \leq 100^{\circ}\text{C}$ ). Los valores de B seleccionados para el KCl en el dominio de temperaturas 0-100°C se muestran junto con los del NaCl en la tabla IV-6 dando como máximo cuatro cifras decimales. De todo lo anterior, queda patente la necesidad de realizar más medidas experimentales para poder profundizar más y mejor en el comportamiento de las disoluciones en función de la temperatura y concentración.

Teniendo en cuenta la escasez de datos para el KCl y su dispersión los resultados aquí obtenidos para B se comparan favorablemente con los obtenidos en un primer trabajo (Gómez Estévez, 1981) en forma análoga a la comentada para el NaCl. Finalmente los valores de B obtenidos para el KCl a través de medidas de fem a bajas concentraciones (tabla III.8) muestran para  $t > 40^{\circ}\text{C}$  una disminución muy acusada con la temperatura ( $\partial B / \partial T < 0$ ) en contra del comportamiento general que se observa en la figura 4.13 donde se tiene,  $\partial B / \partial T > 0$ . Debido a los grandes márgenes de incertidumbre que tienen los valores de B de la tabla III.8 es difícil extraer conclusiones definitivas. Para ello, es necesario mayor información experimental antes de realizar un estudio más serio.

Como conclusión, se puede decir que para  $\delta_{\pm}$  y  $\Phi$ , el modelo cuasicristalino de Bahe es muy satisfactorio en el rango 0,05-4 m y de 0 a 100°C en el caso de las disoluciones acuosas de NaCl y KCl. El parámetro B, asociado a las interacciones ión-gradiente de constante dieléctrica, es positivo para las dos sales a todas las temperaturas, verificándose que  $B(t)_{\text{NaCl}} > B(t)_{\text{KCl}}$ . Muestra una pendiente positiva,  $\partial B / \partial T > 0$ , aunque su determinación numérica es difícil a partir de las curvas  $B = B(t)$  debido a la incertidumbre experimental. Es mejor determinar los valores de  $\partial B / \partial T$  directamente a partir de los resultados que se obtendrán para la entalpía según el modelo de Bahe (capítulo siguiente). Final

mente debemos recalcar que el dominio de validez es netamente superior al de la teoría de Debye-Hückel, lo que nos muestra que el modelo de Bahe es una buena extensión de las teorías que pretenden representar las propiedades termodinámicas de las disoluciones de electrolitos, hacia el dominio concentrado. Esto apoya el tratamiento en un futuro de modelos como el de Singh (1977) a través de la expresión (3.4.5), que enlazan los dos tipos de representación (Debye-Hückel y cuasicristalinos o "Lattice").

## 5. ENTALPIAS DE DISOLUCION Y DILUCION



### 5.1.- NECESIDAD DEL ESTUDIO DE LA ENTALPIA DE LA DISOLUCION EN EL ANALISIS DEL MODELO

La extensión del análisis del modelo de Bahe a través de las entalpías de disolución y dilución tiene un gran interés ya que nos permite comparar el modelo con los resultados de un amplio dominio de medidas experimentales directas. Además, como han puesto de manifiesto varios autores (Friedman, 1970; Bennetto, 1973; Ben-Naim, 1980), el potencial químico (y en general la función de Gibbs) es muy poco sensible a las interacciones y estructuras existentes en la disolución por la compensación que tiene lugar entre la entalpía y la entropía. En cambio, si ambas magnitudes se tratan por separado resultan más adecuadas para determinar la bondad de un modelo dado frente a la experiencia. En este sentido es interesante recordar que en las teorías de Debye-Hückel y Mayer (Lange, 1959; Benson, 1954) cuando se trata la entalpía, se reduce considerablemente el dominio de validez frente al obtenido a partir de los coeficientes de actividad y, además, la concordancia es dudosa (Bennetto, 1973).

Por todo lo anterior, resulta muy interesante comprobar si el buen comportamiento del modelo de Bahe observado, en general, a diferentes concentraciones y temperaturas para el potencial químico del soluto y del disolvente, se sigue manteniendo al analizar la entalpía.

Podría estudiarse también la validez del modelo por medio de la entropía (véase por ejemplo, Marcus, 1977, para las definiciones utilizadas en las disoluciones iónicas). Sin embargo, su estudio puede reducirse al de la entalpía que es susceptible de medición directa y por consiguiente, no hace falta generalmente, recurrir a ningún tipo de extrapolación. Esta adaptada a un modelo determinado puede enmascarar los resultados.

Para el análisis de las entalpías de disolución y dilución se requiere conocer la entalpía relativa molar parcial del soluto  $L_2$ , y la entalpía relativa molar aparente,  $L_\phi$ , así como su dependencia con la temperatura y concentración. Si tenemos el coeficiente de actividad iónica media en la escala de molalidades  $\gamma_{\pm}$ ,  $L_2$  se obtiene mediante la relación termodinámica (Glasstone, 1955; Stokes, 1979):

$$L_2 = -\nu RT^2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial T} \right)_{p,n} \quad (5.1.1)$$

donde  $p, n$  significa que la derivada respecto a la temperatura se realiza a presión y número de moles de soluto y disolvente constantes.

La entalpía relativa molar aparente (o entalpía de exceso),  $L\phi$  ( $T, p, m$ ), se obtiene (Glasstone, 1955, por ej.):

$$L\phi(T, p, m) = H\phi(T, p, m) - H^{\circ}\phi(T, p) = \frac{1}{m} \int_0^m L_2 dm \quad (5.1.2)$$

donde  $H\phi$  es la entalpía molar aparente y  $H^{\circ}\phi$  es la entalpía molar aparente en el estado de referencia ( $m=0$ ). A partir de  $L_2$  y  $L\phi$  se pueden obtener las magnitudes experimentales que consideraremos, es decir el calor integral de disolución y dilución, el calor diferencial de disolución, etc.

## 5.2.- EXPRESION DE $L_2$ SEGUN EL MODELO DE BAHE

El modelo de Bahe nos proporciona la relación entre el coeficiente de actividad en la escala de fracciones molares  $f_{\pm}$  y la concentración,  $c$  (véase la expresión 3.2.1):

$$\ln f_{\pm} = -Ac^{1/3} - Bc$$

Teniendo en cuenta la relación que existe entre  $\gamma_{\pm}$  y  $f_{\pm}$  (expresión 3.3.1) se verifica:

$$L_2 = -\nu RT^2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial T} \right)_{p, n} = -\nu RT^2 \left( \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial T} \right)_{p, n} \quad (5.2.1)$$

y utilizando la expresión (3.2.1) para la  $\ln f_{\pm}$  se obtiene (Bahe, 1972b)

$$L_2 = \nu RT^2 \left[ \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_p c^{1/3} + \frac{A}{3c^{2/3}} \left( \frac{\partial c}{\partial T} \right)_{p, n} - \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_p c - B \left( \frac{\partial c}{\partial T} \right)_{p, n} \right] \quad (5.2.2)$$

Si llamamos  $\alpha$  al coeficiente de dilatación de la disolución, definido mediante:

$$\left( \frac{\partial c}{\partial T} \right)_{p, n} = -\alpha c \quad (5.2.3)$$

la expresión (5.2.2) se puede escribir en la forma:

$$L_2 = R_T \left[ \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right) - \frac{A\alpha}{3} \right] c^{1/3} - R_T \left[ \alpha B + \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right) \right] c \quad (5.2.4)$$

con  $R_T = \nu RT^2$ .

En su trabajo original, Bahe (1972b) utilizó la expresión siguiente para la comparación con la experiencia:

$$L_2 - R_T \left[ \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right) c^{1/3} + \left( \frac{A}{3c^{2/3}} - B \right) \left( \frac{\partial c}{\partial T} \right) \right] = L_2^0 - R_T \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right) c \quad (5.2.5)$$

que es una versión modificada de (5.2.2) con la introducción de  $L_2^0$ . Esta se define como "una constante que nos permite corregir las diversas extrapolaciones que figuran en la bibliografía para obtener los valores de  $L_2^0$ ".

El método de análisis utilizado por Bahe (1972b) consiste en ajustar  $L_2^0$  y  $-R_T(\partial B/\partial T)$  a partir de la zona lineal de la representación de (5.2.5). Sin embargo este método presenta ciertas dificultades. En primer lugar,  $L_2$  no se mide directamente. La mayoría de los valores experimentales se deducen de la dependencia de la fuerza electromotriz con la temperatura y los errores en el cálculo son muy sensibles a la resolución experimental. Así, obtener una resolución de  $\pm 30$  cal/mol se considera como muy satisfactoria frente a las dispersiones calorimétricas (Harned & Owen, 1958) que se sitúan alrededor de  $\pm 10$  cal/mol. En un trabajo más reciente, Messikomer y Wood (1975) han realizado un análisis que pone de manifiesto la conveniencia de utilizar medidas calorimétricas directas para que no crezca la incertidumbre de los resultados y las conclusiones que de ellos se deducen.

En segundo lugar existe el problema de la extrapolación a dilución infinita. Los errores adicionales sólo se soslayan cuando se utilizan los resultados experimentales directos. Así, Messikomer y Wood (1975) encuentran errores que pueden variar entre  $\pm 2$  y  $\pm 10$  cal/mol dependiendo de la concentración más baja alcanzada, del método utilizado y de la temperatura. Asociado con el problema de la extrapolación a dilución infinita, aparece la inclusión de  $L_2^0$  lo cual puede afectar sustancialmente al valor de la pendiente obtenida,  $-R_T \partial B/\partial T$  y en consecuencia, al rango de validez del modelo. Además,  $L_2^0$  no tiene significado físico. Los valores de  $L_2^0$  obtenidos por Bahe (1972b) a 25°C son erráticos para los diversos electrolitos 1-1 considerados (HCl, NaCl, KCl, NaBr, LiCl, LiBr, KBr, NaOH y KF).

Todo lo comentado anteriormente pone de manifiesto la conveniencia de utilizar, en lo posible, expresiones completas de  $L_2$  y  $L\phi$  para tratar los resultados experimentales directos.

5.3.- LEYES LIMITES ( $c \sim 0$ ) PARA  $L_2$  Y  $L_\phi$  : CALCULO DE LAS PENDIENTES LIMITES EN FUNCION DE LA TEMPERATURA PARA LAS ESTRUCTURAS fcc Y bcc

A bajas concentraciones, las interacciones asociadas a la existencia del gradiente de constante dieléctrica en las cercanías de cada ión (BC en la expresión 3.2.1) son despreciables frente a las puramente coulombianas. En estas condiciones se tiene que  $\alpha \approx \alpha_0$  (coeficiente de dilatación del disolvente puro) y el término lineal en la expresión (5.2.4) es despreciable comparado con el de  $c^{1/3}$ . En estas condiciones, deducimos la ley límite para  $L_2$ .

$$L_2(c \approx 0) = R_T \left[ \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right) - \frac{A \alpha_0}{3} \right] c^{1/3} \quad (5.3.1)$$

Teniendo en cuenta la expresión de A (ecuación 3.2.3), se obtiene:

$$\left( \frac{\partial A}{\partial T} \right) = -A \left[ \left( \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{T} \right] \quad (5.3.2)$$

y así nos queda para  $L_2$  a bajas concentraciones:

$$L_2(c \approx 0) = -R_T A \left[ \left( \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{T} + \frac{\alpha_0}{3} \right] c^{1/3} \quad (5.3.3)$$

Para obtener  $L_\phi$  ( $c \approx 0$ ), integramos  $L_2$  utilizando las expresiones (5.1.2) y (5.3.3), haciendo  $c \approx \rho_m$  y se tiene:

$$L_\phi(c \approx 0) = \frac{3}{4} R_T \left[ \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right) - \frac{A \alpha_0}{3} \right] \rho_0^{1/3} m^{1/3} = A_0^L m^{1/3} \quad (5.3.4)$$

siendo  $A_0^L$  la pendiente para  $L_\phi$  que dependerá de la temperatura, tipo de estructura para la disolución y tipo de disolvente. Como  $\phi_L = -\Delta \bar{H}_{dil}$ , o calor integral de dilución a dilución infinita, la  $A_0^L$  es la pendiente límite para los calores de dilución según el modelo de Bahe; es decir, estos en el límite deben variar linealmente con  $m^{1/3}$ .

Las expresiones límites para  $L_2$  y  $L_\phi$  obtenidas por Bahe (1972b) no tienen en cuenta el término asociado a  $-A\alpha_0/3$ . Ello implica una diferencia del 7% en la pendiente límite a 25°C. En las primeras aplicaciones de la teoría de Debye-Hückel también se cometía este tipo de omisión (Gatty, 1931; Scatchard, 1931; Falkenhagen, 1934; Lange, 1959). Todavía aparecen así, tanto en la teoría de Debye-Hückel (Falkenhagen, 1971) y en versiones del modelo de Bahe a sus extensiones (Ruff, 1977; Singh, 1977). Más adelante comentaremos las consecuencias debidas a despreciar esta contribución a la pendiente límite en función de la temperatura.

Para poder realizar el tratamiento de los datos experimentales de la entalpía es necesario evaluar la pendiente límite  $A_0^L$  en función de la temperatura y para las dos estructuras que estamos considerando en este trabajo, fcc y bcc. Trabajos anteriores han puesto de manifiesto la gran influencia del término asociado a  $(\partial \ln \varepsilon / \partial T)_p$  en (5.3.3) o (5.3.4) para el agua en nuestro caso (Lange y Robinson, 1930; Lattey et al., 1931; Lange, 1959). Como ejemplo puede verse la figura 5.1 tomada de Lattey et al. (1931) donde se muestra a 25°C la gran dispersión de  $\partial \ln \varepsilon / \partial T$  según los autores, la cual se traslada al cálculo de  $A_0^L$ .

De forma análoga al cálculo de A realizado en función de la temperatura en el apartado 3.2. hemos utilizado los resultados del trabajo de Clarke et al. (1980), donde analizan la influencia de los diferentes  $\xi = \xi(t)$  sobre las pendientes límites de la Teoría de Debye-Hückel. Como resultado proponen una ecuación para el coeficiente  $A_{DH}$  (véase la ecuación 3.2.4) en función de la temperatura. A partir de la función  $A_{DH} = A_{DH}(T)$  podremos calcular  $A_0^L$  a todas las temperaturas de interés.

La expresión de  $A_0^L$  se escribe, teniendo en cuenta (5.3.2) y (5.3.4), en la forma:

$$A_0^L = -\frac{3}{4} \nu RT^2 A \left[ \left( \frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T} \right) + \frac{1}{T} + \frac{\alpha_0}{3} \right] \rho_0^{1/3} \quad (5.3.5)$$

Para calcular  $\partial \ln \varepsilon / \partial T$ , tomamos logaritmos neperianos en la expresión (véase apartado 3.2)

$$\varepsilon = \left( \frac{A_{DH}^*}{A_{DH}} \right)^{2/3} \frac{\rho_0^{1/3} \cdot 10}{T} \quad (5.3.6)$$

y derivando resulta:

$$\left( \frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T} \right) = -\frac{2}{3} \frac{1}{A_{DH}} \frac{\partial A_{DH}}{\partial T} - \frac{\alpha_0}{3} - \frac{1}{T} \quad (5.3.7)$$

lo cual, al sustituir en (5.3.5) nos da para  $A_0^L$ :

$$A_0^L = \frac{\nu}{2} RT^2 A \frac{\partial A_{DH}}{\partial T} \rho_0^{1/3} \quad (5.3.8)$$

La expresión anterior puede ponerse en función de la pendiente límite  $A_L$  para la teoría de Debye-Hückel, definida a partir de  $L_2$  por Clarke et al., a través de:

$$L_2 = 6RT^2 \left( \frac{\partial A_{DH}}{\partial T} \right)_p m^{1/2} = A_L m^{1/2} \quad (5.3.9)$$

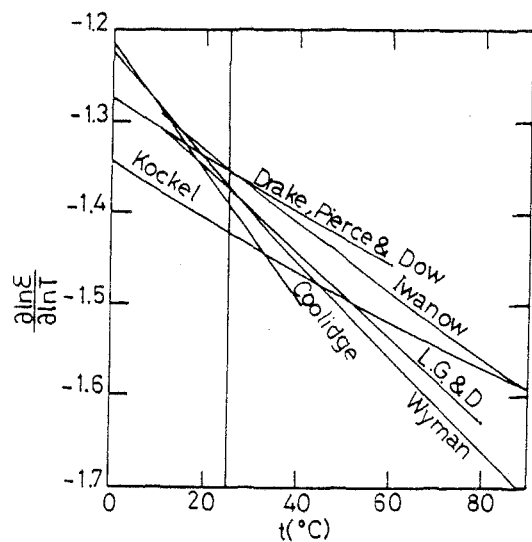


Fig. 5.1.- Dependencia de  $(\partial \ln \epsilon / \partial T)_p$  con la temperatura según diversos autores, tomado de Lattey et al. (1931) donde puede apreciarse la gran dispersión existente. La recta paralela al eje " $(\partial \ln \epsilon / \partial T)_p$ " corresponde a 25°C y nos da una idea de las diferencias en los valores para  $\partial \ln \epsilon / \partial T$  según la fuente de referencia.

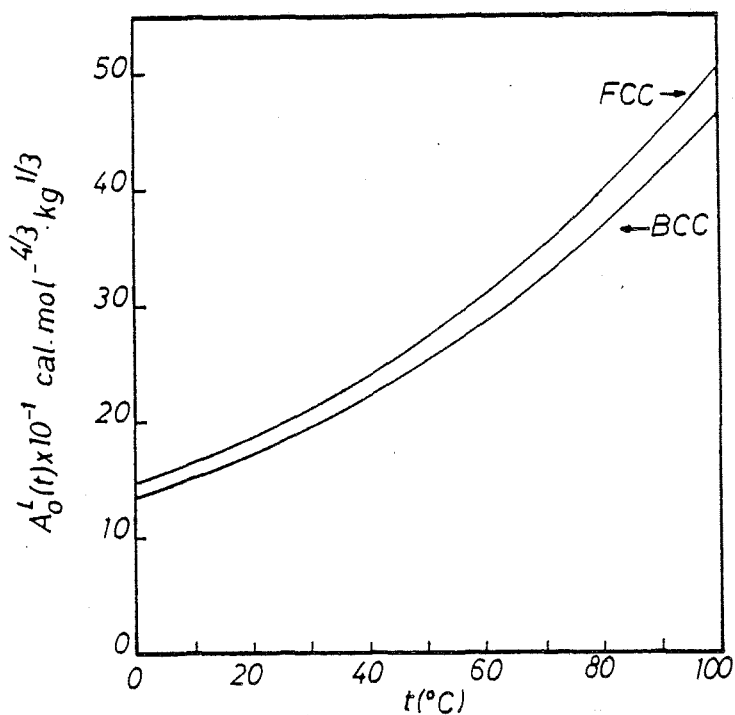


Fig. 5.2.- Variación de  $A_0^L$  (fcc) y  $A_0^L$  (bcc) con la temperatura en el intervalo 0-100°C

y se obtiene finalmente ( $\nu = 2$ , electrolito 1-1):

$$A_o^L = \frac{A}{A_{DH}} \frac{A_L}{6} \rho_o^{1/3} \quad (5.3.10)$$

El error asociado a  $A_o^L$  se puede calcular a través de la expresión final:

$$\Delta A_o^L = \left( \frac{5}{3} \frac{\Delta A_{DH}}{A_{DH}} + \frac{\Delta A_L}{A_L} \right) A_o^L \quad (5.3.11)$$

en términos de  $\Delta A_{DH}$  y  $\Delta A_L$  dados por Clarke (1980).

Los valores de  $A_o^L$  para las estructuras fcc y bcc se han calculado cada 5°C y los resultados se encuentran en la tabla V.1 así como la variación con la temperatura se representa en la figura 5.2. Los datos utilizados para  $\rho_o$  son los de Kell (1967). El cálculo del error de  $A_o^L$  mediante la relación (5.3.11) muestra que las pendientes límite pueden darse como máximo con dos cifras decimales.

En la figura 5.3 se ha representado el % de la diferencia de los valores de  $A_o^L$ , calculados con valores de  $(\partial \ln \xi / \partial T)_p$  dados por otros autores con respecto a los utilizados en este trabajo para una estructura tipo fcc. Como se puede ver, las diferencias aumentan notablemente frente a las observadas en el cálculo de A (véase la figura 3.2). En este caso quedan dentro del 12% frente al 0.5% para A, lo que nos pone de manifiesto la gran influencia que tienen los valores de  $(\partial \ln \xi / \partial T)_p$  empleados sobre el valor final de  $A_o^L$  (y también sobre  $A_L$ ).

Por otra parte, el efecto de despreciar el término  $-A\alpha_o/3$  en la expresión de  $A_o^L$  (5.3.4) se representa en la figura 5.4 en el dominio de temperaturas de interés en nuestro trabajo (0-100°C). Se han utilizado como ejemplos los valores de  $\xi$  y  $(\partial \xi / \partial T)_p$  de Owen et al. (1961) y los de Kell (1967) para  $\rho_o$  y  $\alpha_o$ . En la figura 5.4 se indica por  $A_o^L(B)$  la pendiente calculada según Bahe, es decir, sin tener en cuenta  $-A\alpha_o/3$ . Como podemos ver, la diferencia  $\Delta A_o^L = A_o^L(B) - A_o^L$  crece con la temperatura a partir de 4°C. En el intervalo comprendido entre 0 y 4°C el comportamiento es inverso ( $\Delta A_o^L < 0$ ) ya que  $\alpha_o < 0$ . Todo lo anterior nos muestra que la utilización de una pendiente incorrecta puede enmascarar el dominio de validez de la ley límite (5.3.4) para  $L\phi$  al contrastarla con los resultados experimentales.

Una vez calculada  $A_o^L$  (fcc y bcc) podemos ya realizar el estudio del dominio de validez de la ley límite para  $L\phi$ , para diferentes disoluciones y temperaturas. Es de notar, que Bahe (1972b) solo consideró las disoluciones acuosas de NaCl a 25°C y no utilizó resultados experimentales directos. Por ello el estudio de la ley límite debe realizarse en su totalidad.

$t(^{\circ}\text{C})$	$A_{\text{O}}^{\text{L}}(\text{fcc})$	$A_{\text{O}}^{\text{L}}(\text{bcc})$
0	147.22	136.09
5	156.24	144.43
10	165.94	153.39
15	176.36	163.03
20	187.56	173.38
25	199.59	184.50
30	212.48	196.42
35	226.29	209.18
40	241.05	222.83
45	256.81	237.40
50	273.62	252.94
55	291.51	269.47
60	310.52	287.05
65	330.68	305.69
70	352.04	325.43
75	374.63	346.31
80	398.48	368.36
85	423.63	391.60
90	450.09	416.07
95	477.91	441.79
100	507.11	468.78

Tabla V.1.- Valores de  $A_{\text{O}}^{\text{L}}(\text{fcc})$  y  $A_{\text{O}}^{\text{L}}(\text{bcc})$  en  $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-4/3}\cdot\text{kg}^{1/3}$ , a diferentes temperaturas. Los valores de  $^{\circ}(\partial \ln \epsilon / \partial T)_{\text{p}}$  se obtuvieron a partir de las pendientes correspondientes a la teoría de Debye-Hückel tabuladas por Clarke et al. (1980).



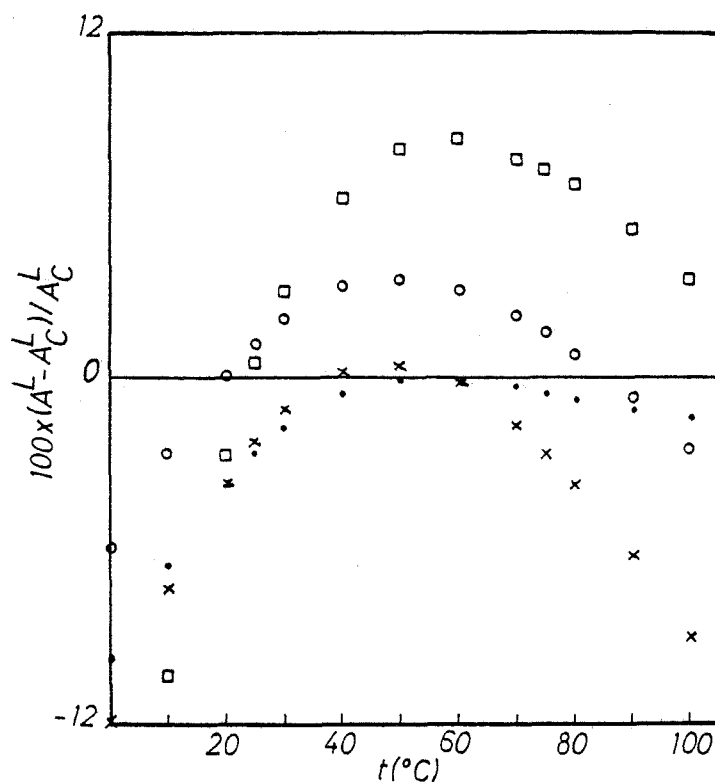


Fig. 5.3.- Discrepancia (en%) de los valores de  $A_0^L(\text{fcc})$  calculados con los datos de  $\epsilon$  y  $(\partial\epsilon/\partial T)_p$  de diferentes autores con respecto a los obtenidos en este trabajo (véase el texto, apartado 5.3). (•) Malmberg et al. (1956); (x) Dunn et al. (1969); (o) Owen et al. (1961); (□) Uematsu et al. (1980).

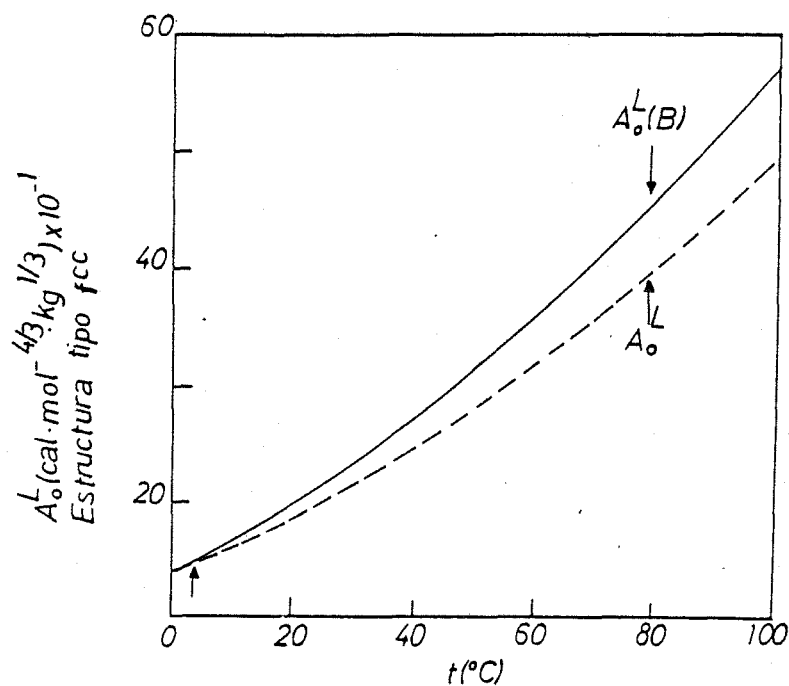


Fig. 5.4.- Dependencia de la pendiente límite con la temperatura para una estructura tipo fcc calculada utilizando los datos de  $\epsilon$  y  $(\partial\epsilon/\partial T)_p$  de Owen et al. (1961).  $A_0^L(B)$  pendiente calculada según la expresión de Bahe.  $A_0^L$ , pendiente calculada en este trabajo según la ecuación (5.3.5). La fecha indica la temperatura para la cual las dos pendientes coinciden (40°C).

5.4.- LEYES LIMITES SEGUN LA TEORIA DE DEBYE-HÜCKEL Y EL MODELO DE BAHE:  
RANGO DE VALIDEZ

Siguiendo un camino análogo al utilizado al considerar  $\ln f_{\pm}$ , interesa comprobar la validez del comportamiento límite para  $L_{\phi}$  (expresión 5.3.4). En este caso es posible eliminar los efectos de la extrapolación a dilución infinita utilizando medidas calorimétricas directas. Para ello emplearemos medidas directas del calor de dilución  $\Delta \bar{H}_{dil}$ , que es el calor puesto en juego en la dilución de una disolución que contiene un mol de soluto, al pasar de una molalidad inicial  $m_i$ , a una molalidad  $m_f$ , tras la adición de una determinada cantidad de disolvente puro. Se relaciona con  $L_{\phi}$  del modo siguiente (Silvester et al., 1978):

$$\Delta \bar{H}_{dil}(m_i \longrightarrow m_f) = L_{\phi}(T, p, m_f) - L_{\phi}(T, p, m_i) \quad (5.4.1)$$

Expresaremos tanto  $\Delta \bar{H}_{dil}$  como la entalpía en general, en  $\text{cal}_{th}/\text{mol}$  donde se define  $1 \text{ cal}_{th} = 4.184 \text{ J}$  exactamente ( $\text{cal}_{th}$  es la llamada caloría termoquímica).

A efectos de poder comparar con el modelo de Bahe, también consideraremos la expresión que la Teoría de Debye-Hückel da para  $L_{\phi}$  (Clarke et al., 1980):

$$L_{\phi}(T, p, m)_{m \sim 0} = \frac{2}{3} A_L m^{1/2} \quad (5.4.2)$$

con respecto de la expresión anterior (5.4.2), Lange y colaboradores (Falkenhagen, 1934; Lange, 1959; Lange, 1962) realizaron un estudio exhaustivo de los calores de dilución a 25°C en el rango diluido con el fin de comprobar la validez de (5.4.2). Las limitaciones de la teoría de Debye-Hückel quedan de manifiesto ya que la ley límite en  $m^{1/2}$  no se obtiene de forma convincente. Además las desviaciones en la pendiente que reflejan los efectos de los diferentes tipos de ión no quedan contenidos en el modelo (Bennetto 1973). A este respecto, al manejar los resultados experimentales a bajas concentraciones del NaCl considerados por Guggenheim y Prue (1954) se necesita añadir un término lineal en  $m$  a la expresión (5.4.2) para ajustar los datos numéricos dentro del error experimental. Los valores de  $A_L$  utilizados son los de Clarke et al. (1980).

Teniendo en cuenta las expresiones (5.3.4), (5.4.2) junto con la definición de  $\Delta \bar{H}_{dil}$  (5.4.1), resulta que en el dominio de bajas concentraciones la representación de  $\Delta \bar{H}_{dil}(m_i \longrightarrow m_f)$  en función de  $\Delta(m^{1/3})$  y  $\Delta(m^2)$  debe ser lineal en el dominio de validez de cada modelo.

Para ver el efecto del tipo de soluto sobre el rango de validez de las leyes límites para  $L_{\phi}$  hemos analizado, lo más exhaustivamente posible, los datos experimentales de  $\Delta \bar{H}_{dil}$  a bajas concentraciones, existentes para las disoluciones acuosas de los haluros alcalinos a 25°C. Posteriormente consideraremos el efecto de la temperatura al estudiar las disoluciones acuosas de NaCl y KCl en el dominio de temperaturas 0-100°C.

El estudio de la bibliografía existente (Lange, 1959; Harned & Owen, 1958; Parker, 1965; Mischenko y Poltoraskii, 1968, 1976; Smith - Magovan y Goldberg, 1979; Landolt-Börnstein, 1976, Smith et al., 1980) permite el análisis de la ley límite para el modelo de Bahe y la teoría de Debye-Hückel en el caso de las disoluciones acuosas de LiCl, LiBr, NaF, NaCl, NaBr, NaI, KF, KCl, KBr, KI, RbF, RbCl, CsF y CsCl. En las figuras 5.5 a la 5.12 pueden verse algunos ejemplos representativos. Debe tenerse en cuenta que las conclusiones que se puedan extraer dependen para cada sal, del número de puntos experimentales existentes así como de su calidad. En la tabla V.2 se resumen los resultados del análisis. Se especifica la mínima y máxima molalidad consideradas, el nº de puntos experimentales empleados (N) así como la desviación standard ( $\sigma$ , véase la fórmula A.1.3 del Anexo 1 para su definición) que se obtiene para la teoría de Debye-Hückel y el modelo de Bahe.

Los resultados se han analizado suponiendo una estructura tipo fcc. Esta dió resultados coherentes con la experiencia al discutir  $\ln f_{\pm}$ . Además como se deduce de las figuras 5.5 a la 5.12 suponer una estructura tipo bcc daría resultados peores pues supone una pendiente más baja que con la estructura tipo fcc. A continuación vamos a discutir brevemente los resultados para cada soluto a través de las medidas experimentales de  $\Delta \bar{H}_{dil}$ .

- LiCl: Aunque el modelo de Bahe va mejor que el de DH ninguno de los dos modelos se ajusta bien a la experiencia en el intervalo de molalidades considerado (Fig. 5.5).
- LiBr: El modelo de Bahe es más satisfactorio que el de DH. En el intervalo  $1.38 \times 10^{-3} - 0.04734$  la  $\sigma$  se reduce a  $\sim 4$  cal/mol (fig. 5.5)
- NaF: El modelo de Bahe es netamente superior al de DH. Sin embargo a bajas concentraciones la teoría de Debye-Hückel representa mejor ( $\approx 1.6$  cal/mol,  $4.014 - 8 \times 10^{-3}$  m) los datos experimentales. A molalidades mayores es el modelo de Bahe el que va mejor. Tenemos una transición DH  $\rightarrow$  B a medida que la concentración aumenta (Fig. 5.6).
- NaCl: Es la sustancia mejor estudiada junto con el RbF. Como se aprecia el modelo de Bahe es el que se justifica bien en esta zona. La teoría de Debye-Hückel no se verifica en este rango. Con la eliminación de algunos puntos experimentales cuya diferencia con respecto a la media es notable, la  $\sigma$  suele estar comprendida entre 2-4 cal/mol, lo cual es muy satisfactorio para este tipo de medidas y disoluciones consideradas (electrolíticas). (Fig. 5.7).
- NaBr: Como se aprecia en la figura 5.8, en el dominio de molalidades considerado, la experiencia está de acuerdo con el modelo de Bahe.
- NaI: A partir de  $\sim .03$  m empiezan a aparecer desviaciones relevantes también en el modelo de Bahe. El dominio de validez es inferior a 0.03 m, con una  $\sigma \approx 2$  cal.mol $^{-1}$ . La teoría de Debye-Hückel no se cumple en esta zona ( $\sigma \sim 8$  cal.mol $^{-1}$ )

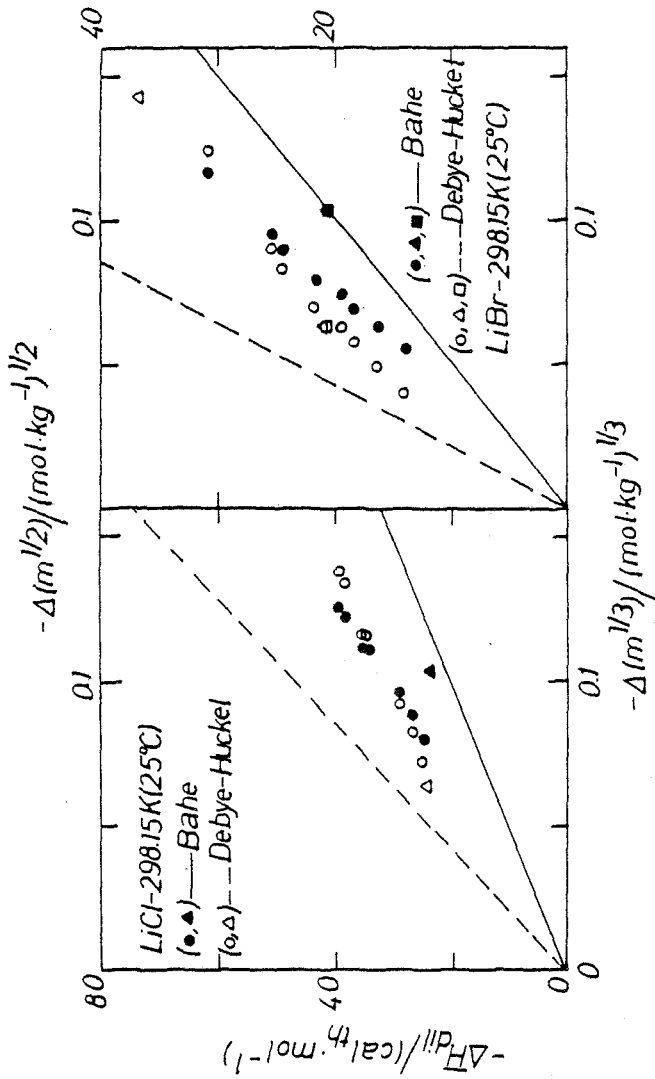


Fig. 5.5.- Comparación de los resultados experimentales de  $\Delta H_{dil}$  para el LiCl y el LiBr a 25°C con las leyes límites según Debye-Hückel y Bahe (fcc). Los puntos en negro corresponden a la escala inferior  $m^{1/3}$  y los blancos a la escala superior ( $m^2$ ). Lo mismo se ha utilizado en las figuras siguientes hasta la 5.12 inclusive. Datos del LiCl de las referencias (6, 23, 35); LiBr, referencias (6, 9, 35). Las referencias numéricas son siempre las del anexo 4.

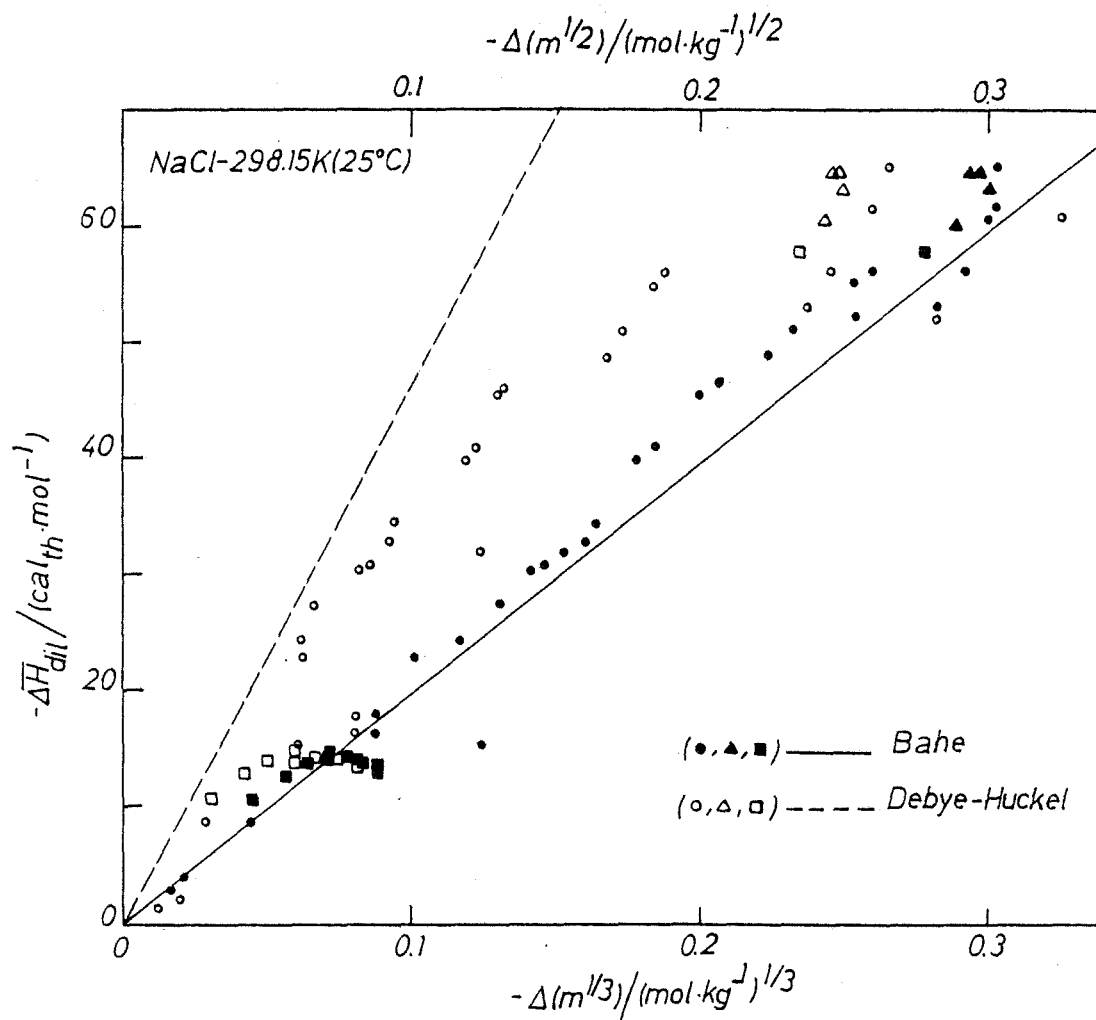


Fig. 5.7.- Leyes límite para  $\Delta\bar{H}_{\text{dil}}$  según Debye-Hückel y Bahe. Datos experimentales del NaCl tomados de las referencias (6, 23, 35, 44, 49, 51, 52, 53, 57).

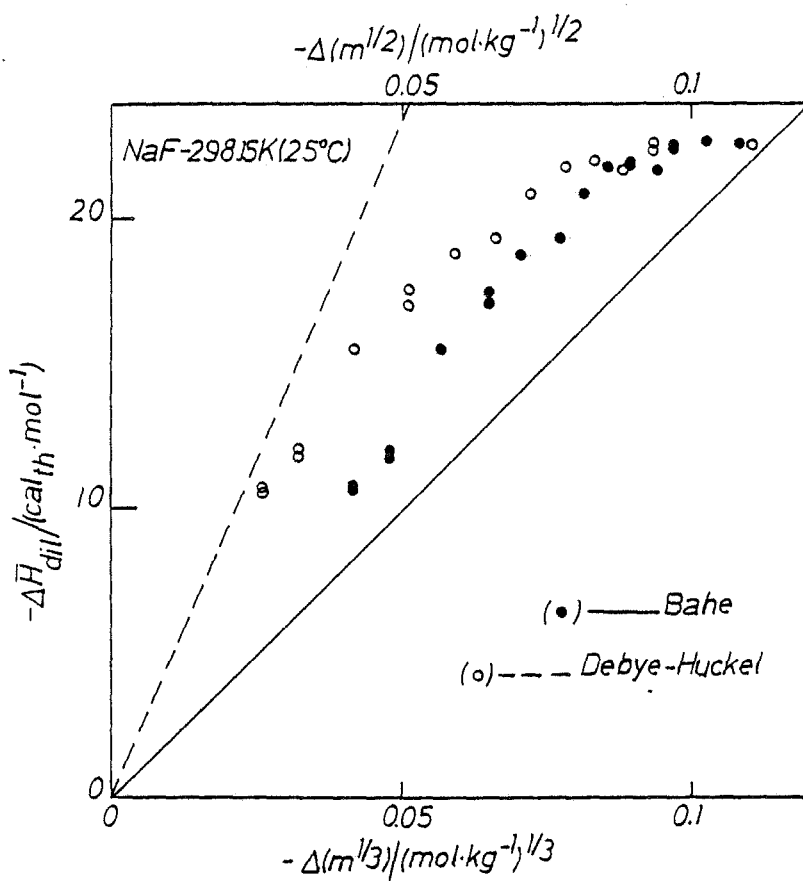


Fig. 5.6.- Leyes límites para  $\Delta \bar{H}_{\text{dil}}$  según Debye-Hückel y Bahe. Datos experimentales del NaF tomados de la referencia 6.

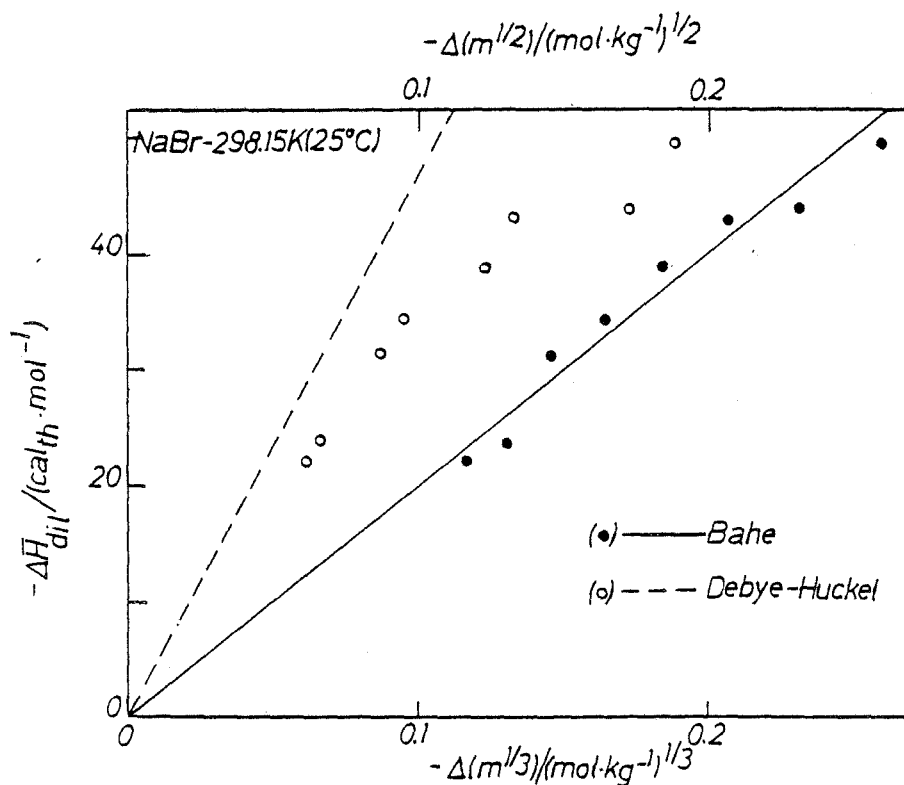


Fig. 5.8.- Leyes límites para  $\Delta \bar{H}_{\text{dil}}$  según Debye-Hückel y Bahe. Datos experimentales del NaBr tomados de la referencia (14).



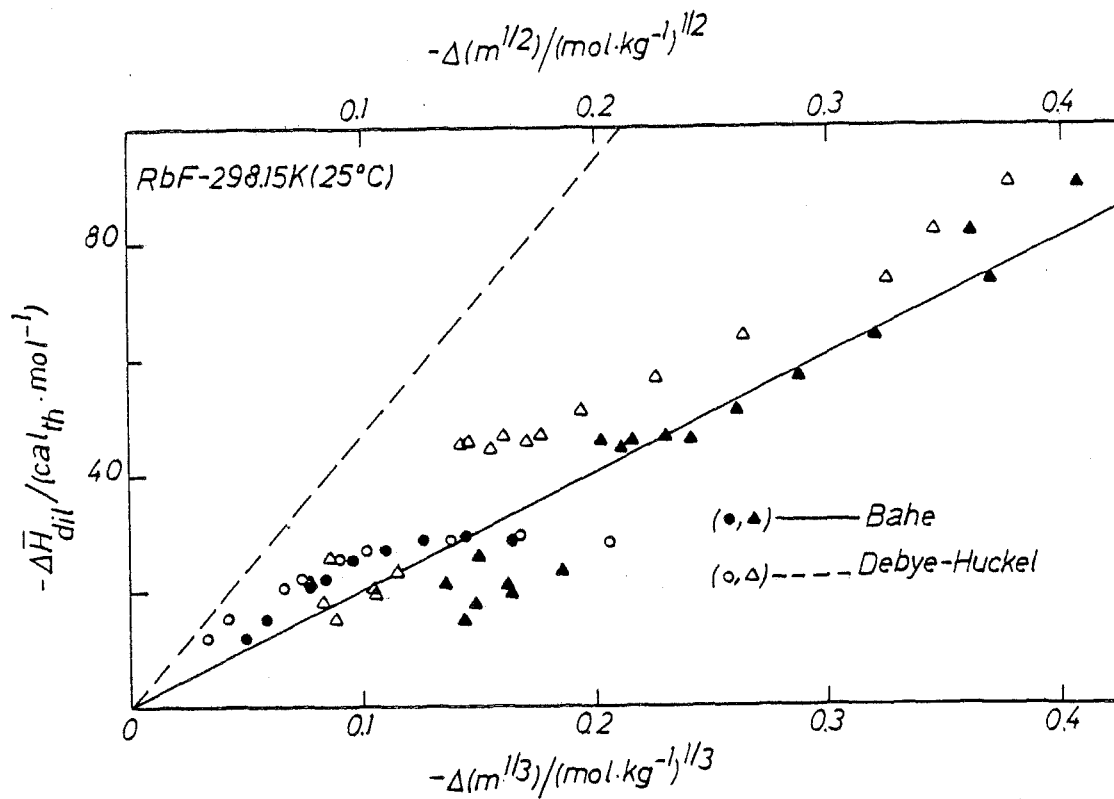


Fig. 5.11.- Leyes límites para  $\Delta\bar{H}_{dil}$  según Debye-Hückel y Bahe. Datos experimentales del RbF tomados de las referencias (6,25).

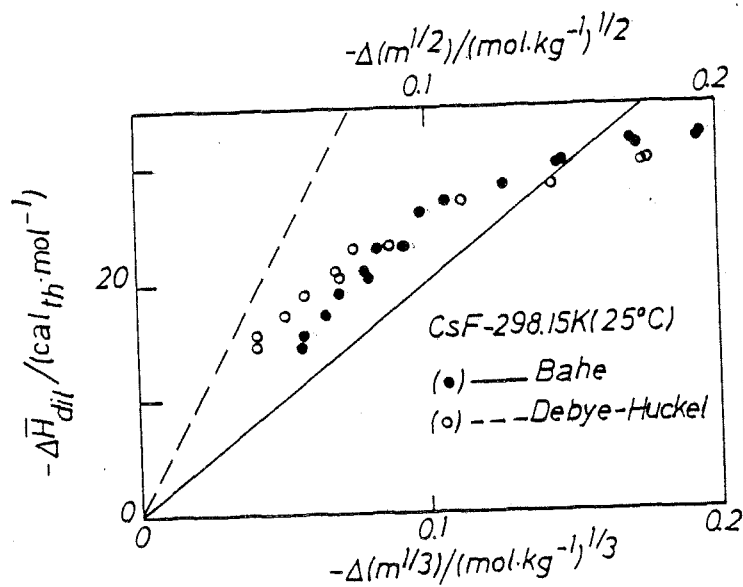


Fig. 5.12.- Leyes límites para  $\Delta\bar{H}_{dil}$  según Debye-Hückel y Bahe. Datos experimentales del CsF tomados de la referencia (6).



- KF: El modelo de Bahe es netamente superior al de DH. En el intervalo  $7.124 \times 10^{-3} - 0.05 \text{ m}$  la  $\sigma \lesssim 5 \text{ cal.mol}^{-1}$ .
- KCl: El modelo de bahe se verifica en el dominio  $3.26 \times 10^{-4} - .035 \text{ m}$ , con  $\sigma \lesssim 2 \text{ cal.mol}^{-2}$  (fig. 5.9).
- KBr: Claramente se verifica el modelo de Bahe (véase la fig. 5.10).
- KI: Los escasos puntos experimentales están fuera del dominio de posible validez de las leyes límites. A pesar de todo el modelo de Bahe es netamente superior al de DH.
- RbF: Sustancia también muy estudiada (igual que el NaCl). Se verifica la teoría de Bahe satisfactoriamente teniendo en cuenta la dispersión de los resultados (Fig. 5.11).
- RbCl: Con los puntos experimentales disponibles solo se puede afirmar que se apartan mucho de la zona de validez de la teoría de Debye-Hückel. En el intervalo  $.010 - .030 \text{ m}$  la  $\sigma (\text{Bahe}) \lesssim 2 \text{ cal.mol}^{-1}$ .
- CsF: El modelo de Bahe es muy superior al de DH. Con todo, los puntos experimentales no muestran un buen comportamiento límite (Véase la figura 5.12). Es de notar que la  $m$  máx es mucho mayor que para las restantes sales y que la pendiente límite aun da un comportamiento aceptable sin necesidad del término asociado a las interacciones ión-gradiente de constante dieléctrica.
- CsCl: Los escasos puntos experimentales están fuera del dominio de validez de las leyes límites. A pesar de todo el modelo de Bahe es netamente superior al de DH.

En forma general, dentro del dominio de concentraciones considerado el modelo de Bahe es netamente superior al que ofrece la teoría de Debye-Hückel a  $25^\circ\text{C}$  por lo menos. A bajas concentraciones, para algunas disoluciones (NaF y CsF) parece verificarse, en un rango diluido, la teoría de Debye-Hückel mientras que al aumentar la concentración nos acercamos al comportamiento según el modelo de Bahe. Parece existir una evolución de un tipo de configuración (la de Debye-Hückel, mas "desordenada") a otra (Bahe, más "ordenada"). Para las restantes, la diferencia  $\Delta \bar{H}_{\text{dil}} (\text{exp}) - \Delta \bar{H}_{\text{dil}} (\text{calc.})$  es siempre  $> 0$  para la teoría de Debye-Hückel y  $< 0$  para el modelo de Bahe o alternativamente  $< 0$  y  $> 0$  pero con diferencias pequeñas, también para el modelo de Bahe. Podemos considerar que ninguna de las dos se verifica pero que existe una contribución ponderada de cada una al valor global.

Todo lo anterior parece apoyar el análisis de los modelos de "Dos - estructuras" (Gómez Estévez, 1981; véase también la expresión 3.4.5 y su comentario) para la disolución. Así a  $25^\circ\text{C}$  y para los haluros alcalinos considerados la contribución de la teoría de Bahe (o un modelo análogo) sería la preponderante aunque a muy bajas concentraciones (¿cuales?) tendríamos el comportamiento según el modelo de Debye-Hückel.

Es también importante tener en cuenta que gracias al análisis de las medidas experimentales de  $\Delta \bar{H}_{\text{dil}}$  hemos evitado en lo posible los efec

Soluto	$m_{\min}$ (mol/kg)	$m_{\max}$ (mol/kg)	N	$\sigma$ (DH) (cal <sub>th</sub> /mol)	$\sigma$ (Bahe) (cal <sub>th</sub> /mol)
LiCl	1.38 x 10 <sup>-3</sup>	.2232	8	18.5	12.1
LiBr	1.38 x 10 <sup>-3</sup>	.1786	13	14.6	5.8
NaF	4.014 x 10 <sup>-3</sup>	.2201	21	18.5	3.6
NaCl	2.5 x 10 <sup>-4</sup>	.316	43	35.0	6.3
NaBr	1.64 x 10 <sup>-4</sup>	.05	8	22.0	2.0
NaI	4.899 x 10 <sup>-3</sup>	.0899	7	21.3	5.4
KF	7.124 x 10 <sup>-3</sup>	.555	9	96.4	13.7
KCl	3.26 x 10 <sup>-4</sup>	.3	10	45.2	3.6
KBr	6.5 x 10 <sup>-4</sup>	.025	4	18.9	2.0
KI	.0555	.316	2	111.5	23.2
RbF	3.07 x 10 <sup>-4</sup>	.4801	29	45.6	8.5
RbCl	.01011	.08036	8	22.8	6.2
CsF	.01008	.8273	18	45.6	4.8
CsCl	.0555	.316	2	116.1	27.8

Tabla V.2.- Resultados del análisis de las leyes límite para  $L_0$  según las teorías de Debye-Hückel y Bahe. Véase el texto para mayor detalle (apartado 5.4). Se han utilizado exclusivamente medidas experimentales de  $\Delta \bar{H}_{\text{dil}}$ .

tos de extrapolación y por consiguiente el análisis de las pendientes límite es más fiable. Además, hemos observado que a muy bajas concentraciones el modelo de Bahe puede presentar ciertos problemas, cosa no observada mediante el estudio de  $\ln \gamma_{\pm}$ . Así, el considerar otra magnitud termodinámica, nos permite afinar mejor en el análisis de la calidad del modelo que consideramos.

Por otra parte, a partir de las medidas experimentales de  $\Delta \bar{H}_{dil}$  algunos autores solo dan valores gráficos o tabulados de  $L\phi$  los cuales llevan incorporados los efectos de la extrapolación a  $m=0$ . Es de interés intentar analizar este tipo de información para compararla con la ofrecida por los resultados obtenidos anteriormente, teniendo en cuenta además, que en algunos casos es la única de que se dispone y por consiguiente no puede ser desechada.

El método de análisis de  $L\phi$  a bajas concentraciones consiste en representar los datos en función de  $m^{1/3}$  y ajustar la pendiente en la región lineal para compararla con  $A_0^L$  (5.3.4). Este tipo de tratamiento fue realizado por el propio Bahe (1972b) en el caso del NaCl a 25°C con datos para  $L\phi$  de Parker (1965). Los datos se ajustan a una ecuación del tipo:

$$L\phi = a + b^L m^{1/3} \quad (5.4.3)$$

donde  $b^L$  es la pendiente ajustada y  $a$  tiene un significado análogo a  $\mathcal{J}$  que aparece en el tratamiento de  $\ln \gamma_{\pm}$ : corrige la diferencia de extrapolación realizada siempre apoyándose según la teoría de Debye-Hückel. El resultado obtenido por Bahe (1972b) para  $b^L$ , en el caso del NaCl, es muy satisfactorio.

Hemos extendido el tratamiento realizado por Bahe con diversos haluros alcalinos cuyos datos de  $L\phi$  eran conocidos en sus fuentes originales. En la tabla V.3 se resumen los resultados obtenidos y en las figuras 5.13 a 5.18 se representan los mismos. Como puede observarse existen buenas correlaciones y las pendientes obtenidas caen dentro del rango esperado y en algunos casos (KCl a 25°C) coinciden dentro del error con el valor teórico. Deben tenerse en cuenta sin embargo que pueden estar afectados por la existencia del término independiente,  $a$ , por el tipo de extrapolación realizado, así como por el dominio de molalidades accesible. En general, es preferible utilizar medidas directas de  $\Delta \bar{H}_{dil} = \Delta L\phi$  frente a los valores suavizados de  $L\phi$ .

En todo el tratamiento realizado hasta el momento solo se ha considerado el efecto de la concentración y el tipo de soluto en la ley límite para  $L\phi$ . Como el efecto de la temperatura debe ser importante sobre el dominio de validez de un modelo que presupone una configuración ordenada, se han tratado también los  $\Delta \bar{H}_{dil}$  a bajas concentraciones, del NaCl y KCl en función de la temperatura en el rango 0-100°C. Los resultados ya se han comentado en un trabajo anterior (Gómez Estévez, 1981) y solo expondremos

Soluto	N	$m_{\max}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m_{\min}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$A_0^L(\text{ajus.})\equiv b^L$	a	r	$\sigma/(\text{calth}\cdot\text{mol}^{-1})$
LiBr	6	.0224	$6.14 \times 10^{-4}$	218 $\pm$ 8 (---)	-12 $\pm$ 2	-.9976	1.2
LiBr	7	.0899	.0224	306 $\pm$ 5 (---)	-36 $\pm$ 2	-.9993	.8
NaF	8	.08	.01	258 $\pm$ 3 (1)	-12.6 $\pm$ .9	-.9997	.5
NaF	9	.08	.01	243 $\pm$ 2 (2)	-11.3 $\pm$ .6	-.9998	.4
NaF	8	.09	.01	244 $\pm$ 4 (3)	- 9.5 $\pm$ 1.2	-.9994	.7
KF	5	.0224	$2.46 \times 10^{-3}$	249 $\pm$ 6 (---)	-14 $\pm$ 1	-.9993	.6
KF	6	.0899	.03066	281 $\pm$ 2 (---)	-21.3 $\pm$ .9	-.9999	.3
KCl(12.5)	5	.01563	$6.25 \times 10^{-4}$	155 $\pm$ 3	- 6.1 $\pm$ .5	-.9996	.3
KCl(25)	9	.0506	$6.25 \times 10^{-4}$	197 $\pm$ 3	- 6.1 $\pm$ .8	-.9991	.9
RbF	10	.2304	.0144	218.6 $\pm$ .7	-21.4 $\pm$ .3	-.9999	.3

Tabla V.3.- Resultados del tratamiento de los valores tabulados de  $L\phi$ , mediante el ajuste de una ecuación del tipo  $a + b^L m^{1/3}$ . Esto permite calcular las pendientes ajustadas con las teóricas  $A_0^L$ . Véanse las figuras 5.13 a 5.18.

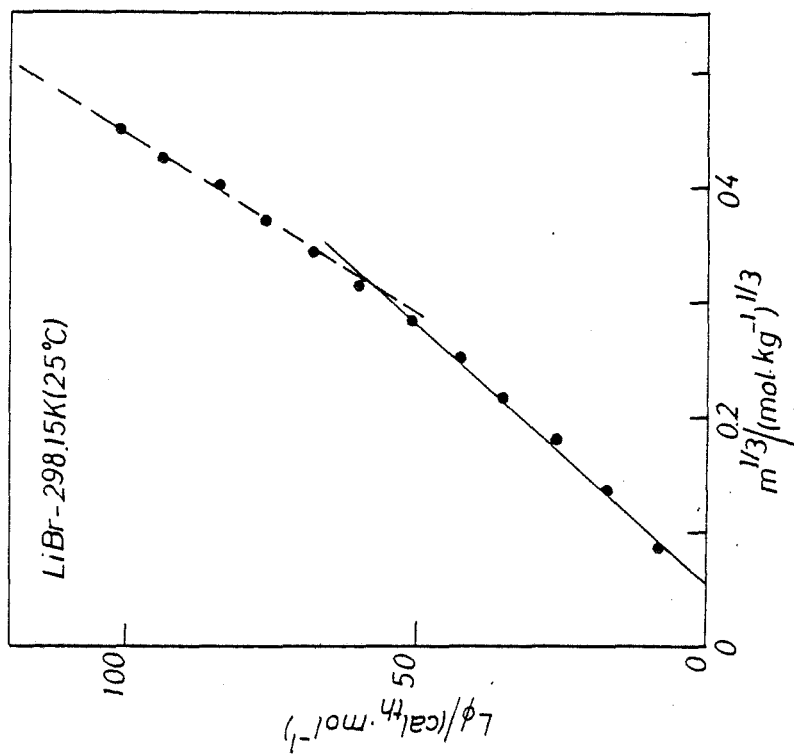


Fig. 5.13.-  $L\phi$  ( $m \sim 0$ ) en función de  $m^{1/3}$  para el LiBr (estructura fcc). Datos tomados de la referencia (9). Pueden verse dos zonas lineales con pendientes diferentes (— y - - -).

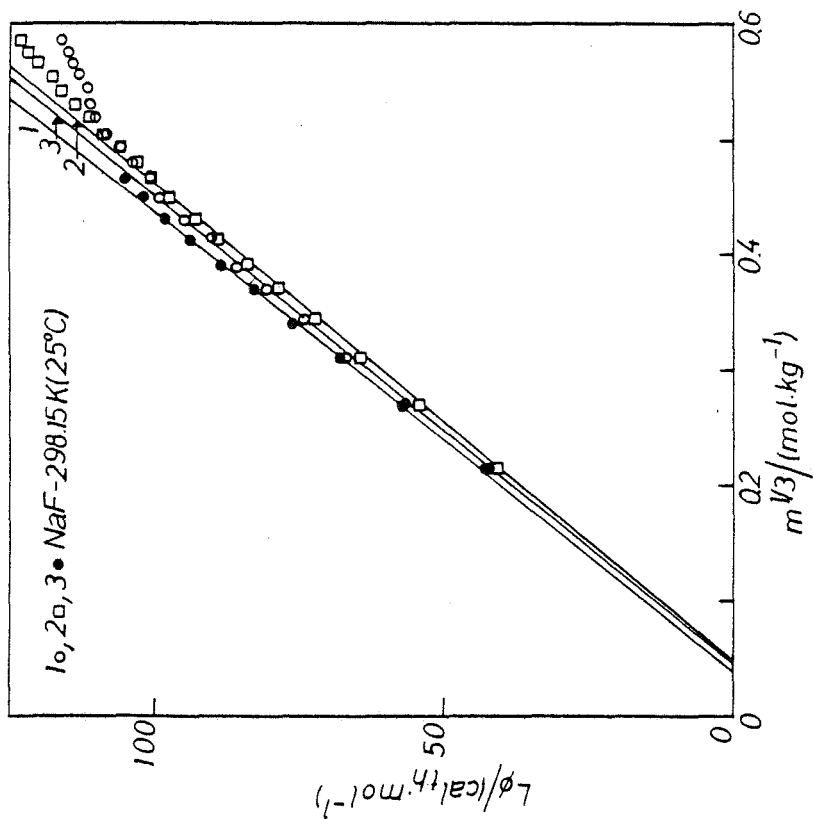


Fig. 5.14.-  $L\phi$  ( $m \sim 0$ ) en función de  $m^{1/3}$  para el NaF (estructura tipo fcc). (•), datos tomados de la referencia (6); (□), datos tomados de la referencia (13); (○), datos de la referencia (17). Las rectas indicadas 1, 2 y 3 son las ajustadas utilizando cada una junto de datos por separado.

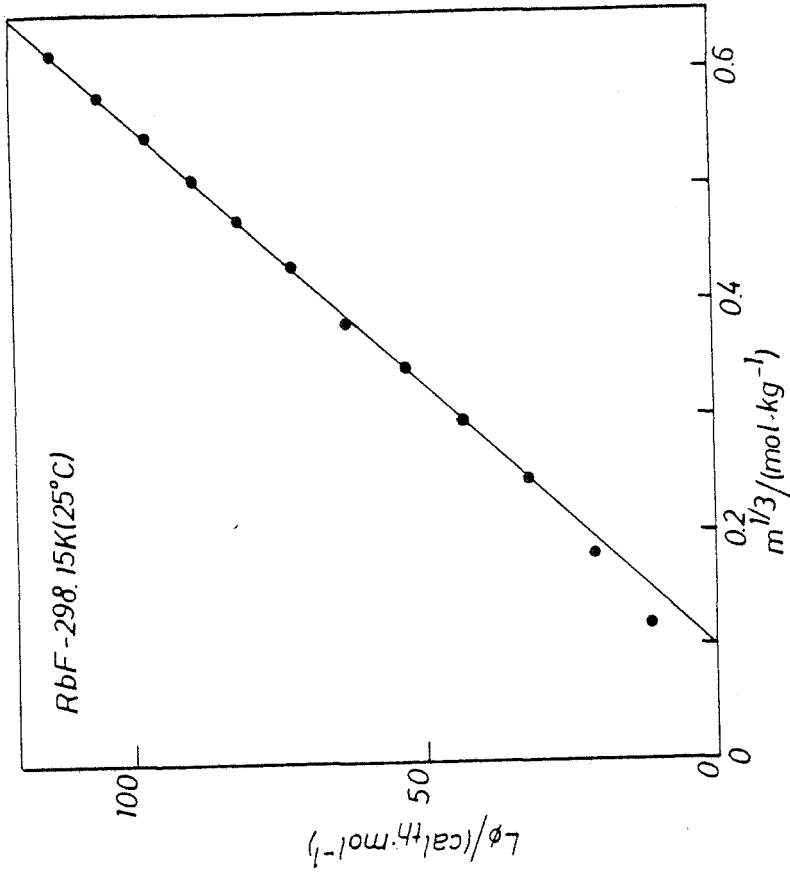


Fig. 5.16.-  $L\phi_{(m\rightarrow 0)}$  en función de  $m^{1/3}$  para el KCl (estructura tipo fcc). Datos tomados de la referencia (25).

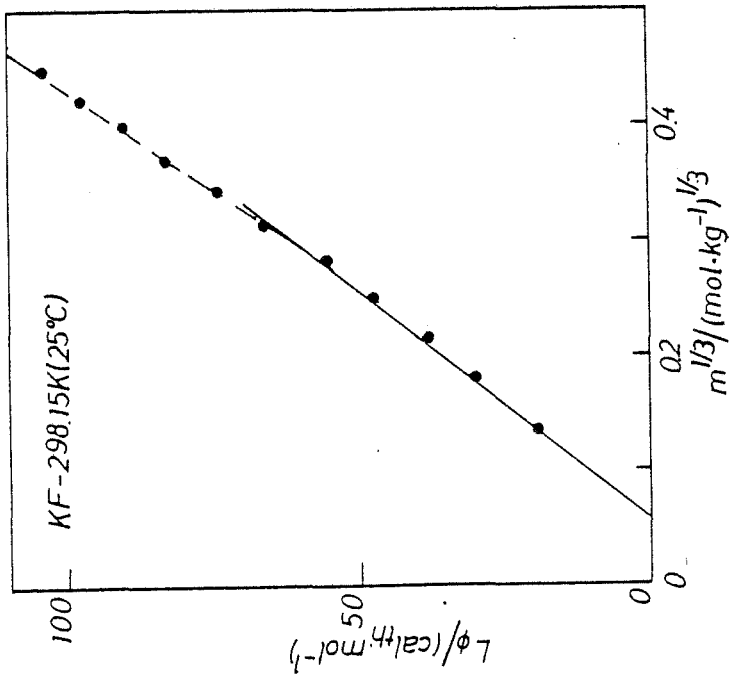


Fig. 5.15.-  $L\phi_{(m\rightarrow 0)}$  en función de  $m^{1/3}$  para el KF (estructura tipo fcc). Datos tomados de la referencia (9). Al igual que en el LiBr pueden apreciarse dos zonas lineales aunque la diferencia de pendientes es menor.

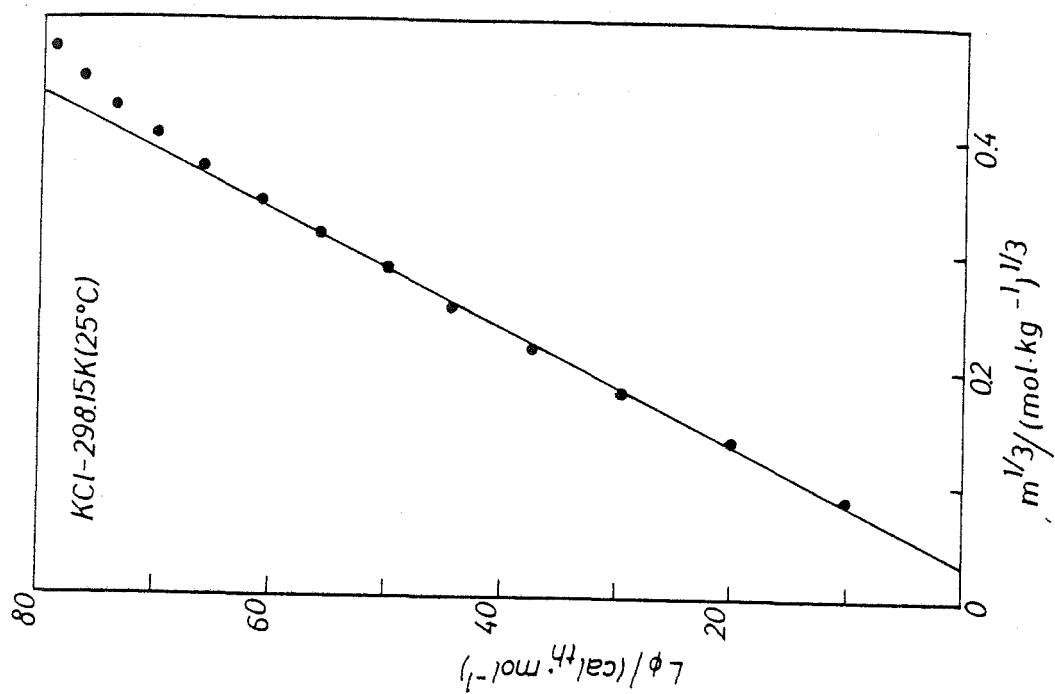


Fig. 5.18.- Id. para el KCl a 25°C. Datos de la referencia (67)

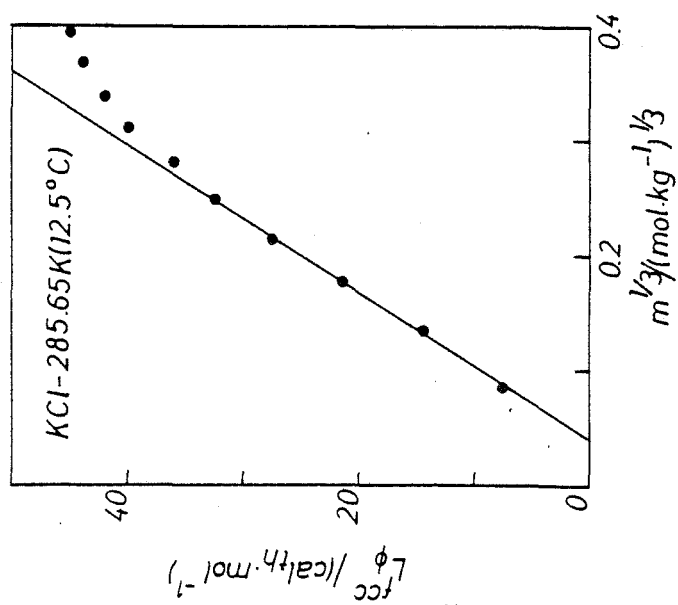


Fig. 5.17.-  $L\phi$  ( $m \sim 0$ ) en función de  $m^{1/3}$  para el KCl (estructura tipo fcc, 12.5 °C). Datos tomados de la referencia (67).

aquí las conclusiones obtenidas para incorporarlas al contexto general.

A temperaturas menores que 25°C, (10, 15, 20° para el NaCl y sólo 12.5°C en el caso del KCl) los datos experimentales existentes muestran la validez del modelo de Bahe para un dominio comprendido entre .0003 y .05 m con una  $\sigma \sim 2$  cal/mol. La teoría de Debye-Hückel no se cumple en esta zona.

A temperaturas mayores de 25°C (40, 50, 60, 70 y 80° para el NaCl; 40, 60 y 80°C para el KCl) el comportamiento es totalmente distinto el modelo de Bahe no reproduce la experiencia y los resultados experimentales se acercan más a la teoría de Debye-Hückel aún sin tener una concordancia tan buena como la conseguida con el modelo de Bahe a "bajas" temperaturas.

Podemos ver, a través de  $\Delta \bar{H}_{dil}$ , el efecto desorganizador de la temperatura a medida que esta aumenta. Estos efectos no eran observables con el tratamiento basado en el potencial químico.

Todos los resultados anteriores pueden englobarse suponiendo que tenemos una coexistencia de dos configuraciones en la disolución y que dependiendo del tipo de soluto, disolvente, temperatura y concentración cada una de ellas contribuye en una proporción determinada a las propiedades termodinámicas de la disolución ( modelo de Dos-Estructuras).

En cuanto al modelo de Bahe, su rango de validez no es tan amplio como el que se observa mediante el potencial químico. A bajas concentraciones depende de la temperatura, disminuyendo cuando esta aumenta.

El tratamiento realizado hasta ahora solo ha considerado el dominio diluido. Interesa extender el tratamiento al rango concentrado para poder completar el estudio de la entalpía en función de la temperatura, tipo de soluto y concentración del mismo. Esto nos permitirá afinar mejor el verdadero rango de validez del modelo de Bahe frente al obtenido a través del potencial químico.

### 5.5.- EXPRESION GENERAL DE $L_\phi$ PARA SISTEMAS CONCENTRADOS

Cuando la concentración aumenta, no puede despreciarse la contribución del término lineal en c (expresión 5.2.4). Para el cálculo de  $L_\phi$  partimos de la ecuación (5.2. ) escrita en la forma:

$$L_2 = R_T \left\{ \left[ \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right) - \frac{A\alpha}{3} \right] c^{1/3} - \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right) c - B \left( \frac{\partial c}{\partial T} \right) \right\} \quad (5.5.1)$$

El coeficiente de dilatación de la disolución,  $\alpha$ , es una función de la concentración (a una temperatura dada).



En este trabajo hemos utilizado la siguiente relación empírica según potencias de la molalidad,  $m$ :

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_{j \geq 1} a_j m^j \quad (5.5.2)$$

donde  $\alpha_0$  es el coeficiente de dilatación del disolvente puro y  $a_j$  ( $j \geq 1$ ) son parámetros ajustables que dependen del tipo de electrolitos y de la temperatura. Son ya suficientes dos parámetros  $a_1$  y  $a_2$  para representar los valores de  $\alpha$  en el dominio de nuestro interés. En el Anexo 5 se dan los valores de  $a_1$ ,  $a_2$  para las disoluciones consideradas en este trabajo así como su método de obtención y el rango de validez (5.5.2). Existe también la posibilidad de utilizar para  $\alpha$ , la relación propuesta por Gucker (Gucker, 1934; Harned & Owen, 1958) sin embargo el cálculo se complica sin obtener mejoras relevantes (Gómez Estévez, 1981).

Sustituyendo (5.5.2) empleando sólo  $a_1$ ,  $a_2$  en (5.5.1) e integrando según la expresión (5.1.2) para obtener  $L_\phi$  se obtiene

$$L_\phi = \sum_{i=1}^5 L_\phi^{(i)} = \sum_{i=1}^5 r_i \phi^{(i)} \quad (5.5.3)$$

con

$$r_1 = R_T \left[ \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right) - \frac{A \alpha_0}{3} \right] \quad (5.5.4)$$

$$r_2 = -R_T \frac{A a_1}{3} \quad (5.5.5)$$

$$r_3 = -R_T \frac{A a_2}{3} \quad (5.5.6)$$

$$r_4 = -R_T \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right) \quad (5.5.7)$$

$$r_5 = -R_T B \quad (5.5.8)$$

que no dependen de la concentración y las  $\phi^{(i)}$  definidas por:

$$\phi^{(1)} = \frac{1}{m} \int_0^m c^{1/3} dm \quad (5.5.9)$$

$$\phi^{(2)} = \frac{1}{m} \int_0^m m c^{1/3} dm \quad (5.5.10)$$

$$\phi^{(3)} = \frac{1}{m} \int_0^m m^2 c^{1/3} dm \quad (5.5.11)$$

$$\phi^{(4)} = \frac{1}{m} \int_0^m c dm \equiv F_1(T, p, m) \quad (5.5.12)$$

$$\begin{aligned} \phi^{(5)} &= \left( \frac{\partial \phi^{(4)}}{\partial T} \right)_{p,m} = \frac{1}{m} \int_0^m \left( \frac{\partial c}{\partial T} \right)_{p,m} dm = - \frac{1}{m} \int_0^m \alpha c dm \equiv \\ &\equiv F_2(T, p, m) = \left( \frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_{p,m} \end{aligned} \quad (5.5.13)$$

que tienen una dependencia con la concentración de la disolución. Para calcular  $\phi^{(4)}$  y  $\phi^{(5)}$  utilizamos la relación entre  $c$  y  $m$  (ecuación 3.3.3; anexo 1):

$$c = \rho_0 m + B' m^2 + C' m^3$$

que nos permite obtener:

$$F_1(T, p, m) = \frac{\rho_0}{2} m + \frac{B'}{3} m^2 + \frac{C'}{4} m^3 \quad (5.5.14)$$

$$F_2(T, p, m) = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \rho_0}{\partial T} \right)_p m + \frac{1}{3} \left( \frac{\partial B'}{\partial T} \right)_p m^2 + \frac{1}{4} \left( \frac{\partial C'}{\partial T} \right)_p m^3 \quad (5.5.15)$$

Para obtener las restantes  $\phi^{(i)}$  ( $i=1,2,3$ ) utilizamos la expresión simplificada (ecuación 4.2.4; anexo 1):

$$c = \rho_0 m + \tilde{B}' m^2$$

En todas las integrales nos aparece  $c^{1/3}$  lo que permite escribir:

$$c^{1/3} = (\rho_0 m + \tilde{B}' m^2)^{1/3} = \rho_0^{1/3} m^{1/3} \left(1 + \frac{\tilde{B}'}{\rho_0} m\right)^{1/3} \quad (5.5.16)$$

Es posible desarrollar el término entre paréntesis en una serie de Taylor, rápidamente convergente hasta la molalidad de saturación, ya que se verifica  $|(B/\rho_0)m_{\text{sat}}| < 1$ . Para los haluros alcalinos a 25°C, por ejemplo, se sitúa habitualmente entre 0.3 y 0.4, como ya hemos mencionado anteriormente (apartado 4.2).

Se tiene:

$$\left(1 + \frac{\tilde{B}'}{\rho_0} m\right)^{1/3} = \sum_{j=0}^{\infty} c_j m^j; \quad c_0 = 1 \quad (5.5.17)$$

sustituyendo en la integral y realizando el cálculo se obtiene:

$$\phi^{(1)} = \rho_0^{1/3} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{c_j}{j + 4/3} m^{j+1/3} \quad (5.5.18)$$

$$\phi^{(2)} = \rho_0^{1/3} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{c_j}{j + 7/3} m^{j+4/3} \quad (5.5.19)$$

$$\phi^{(3)} = \rho_0^{1/3} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{c_j}{j + 10/3} m^{j+7/3} \quad (5.5.20)$$

Por consiguiente, podemos escribir:

$$L_{\phi}^{(1)} = \sum_{j=0}^{\infty} C_j m^{j+1/3}; \quad C_j = \frac{r_1 c_j}{j + 4/3} \rho_0^{1/3} \quad (5.5.21)$$

$$L_{\phi}^{(2)} = \sum_{j=0}^{\infty} D_j m^{j+4/3}; \quad D_j = \frac{r_2 c_j}{j + 7/3} \rho_0^{1/3} \quad (5.5.22)$$

$$L_{\phi}^{(3)} = \sum_{j=0}^{\infty} E_j m^{j+7/3}; \quad E_j = \frac{r_3 c_j}{j + 10/3} \rho_0^{1/3} \quad (5.5.23)$$

y finalmente tenemos para  $L_\phi$  la expresión:

$$L_\phi = \sum_{j=0}^{\infty} A_j^L m^{j+1/3} - \nu RT^2 \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right) F_1(m) - \nu RT^2 B F_2(m) \quad (5.5.24)$$

donde:

$$\begin{aligned} A_0^L &= C_0 \\ A_1^L &= D_0 + C_1 \\ A_j^L &= E_{j-2} + D_{j-1} + C_j; \quad j \geq 2 \end{aligned} \quad (5.5.25)$$

El coeficiente  $A_0^L = C_0$  es igual al de la expresión (5.3.4) y nos da la pendiente límite para  $L_\phi$ . Los coeficientes  $c_j$  del desarrollo (5.5.17) pueden escribirse de forma explícita utilizando la fórmula del binomio:

$$\left( 1 + \frac{\tilde{B}'}{\rho_0} m \right)^{1/3} = \sum_{j=0}^{\infty} \binom{1/3}{j} \left( \frac{\tilde{B}'}{\rho_0} \right)^j m^j \quad (5.5.26)$$

con lo cual tenemos:

$$c_j = \binom{1/3}{j} \left( \frac{\tilde{B}'}{\rho_0} \right)^j \quad (5.5.27)$$

y que nos permite expresar en forma detallada los coeficientes del desarrollo de  $L_\phi^{(1)}$ ,  $L_\phi^{(2)}$  y  $L_\phi^{(3)}$  o sea  $C_j$ ,  $D_j$  y  $E_j$  respectivamente:

$$C_j = \nu RT^2 \left\{ \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_p - \frac{A \alpha_0}{3} \right\} \frac{\rho_0^{1/3}}{j+4/3} \binom{1/3}{j} \left( \frac{\tilde{B}'}{\rho_0} \right)^j \quad (5.5.28)$$

$$D_j = -\nu RT^2 \frac{A a_1}{3} \frac{\rho_0^{1/3}}{j+7/3} \binom{1/3}{j} \left( \frac{\tilde{B}'}{\rho_0} \right)^j \quad (5.5.29)$$

$$E_j = -\nu RT^2 \frac{A a_2}{3} \frac{\rho_0^{1/3}}{j+10/3} \binom{1/3}{j} \left( \frac{\tilde{B}'}{\rho_0} \right)^j \quad (5.5.30)$$

A partir de aquí se puede obtener ya la expresión para  $A_j^L$  utilizando las relaciones (5.5.25).

Mediante la ecuación (5.5.24) queda perfectamente determinada la dependencia de  $L_\phi$  en función de la molalidad y la temperatura. El único parámetro desconocido a priori es  $-R_T(\partial B/\partial T)_p$  ya que los  $A_j^L$  son fácilmente calculables, B es conocido por medio del potencial químico del soluto y del disolvente. Las funciones  $F_1(m)$  y  $F_2(m)$  se pueden calcular con la información que se da en los Anexos 1 y 5 respectivamente.

Para la aplicación de la expresión (5.5.24) a los datos experimentales debemos calcular los coeficientes  $A_j$  necesarios para tener un grado de aproximación suficiente a la serie en (5.5.24). En este trabajo se han tomado los cuatro primeros términos. El error cometido con esta aproximación es del orden del 0.14% para el NaCl en la saturación ( $m \sim 6$ ) es decir para la molalidad máxima. Además, a posteriori, el dominio de validez del modelo es menor y el error, por consiguiente, más pequeño.

Se han calculado  $A_1^L$ ,  $A_2^L$  y  $A_3^L$  para las dos estructuras (fcc y bcc) para todos los haluros alcalinos a 25°C y para el NaCl, KCl en el dominio 0-100°C. Los resultados se muestran en las tablas V.4 a la V.6 para una estructura tipo fcc mientras que los valores de  $A_0^L$  ya se han dado en la tabla V.1 para las dos estructuras (fcc y bcc).

## 5.6.- TRATAMIENTO DE LOS DIFERENTES TIPOS DE MEDIDAS EXPERIMENTALES

Una vez se posee una expresión de  $L_\phi$  ya se puede proceder al análisis del modelo por medio de la experiencia. Hemos considerado los siguientes tipos de medidas experimentales: Calor de disolución, Calor diferencial de disolución, Calor diferencial de dilución y calor de disolución. También se han utilizado valores tabulados de  $L_\phi$ .

Debido a las diferentes características de cada tipo de datos utilizados, según el método de obtención discutiremos cada uno de ellos por separado y su método de análisis. Los resultados finales obtenidos con todos los tipos de medidas experimentales utilizadas se discutirán en los apartados 5.7 y 5.8.

### 5.6.1.- CALOR DE DISOLUCION

El calor de disolución por mol de soluto,  $\Delta \bar{H}_s$  es (Silvester et al., 1978):

$$\Delta \bar{H}_s = \frac{\Delta H_s}{n_2} = \Delta \bar{H}_s^0 + L_\phi \quad (5.6.1.1)$$

donde  $\Delta H_s$  es el calor integral de disolución,  $n_2$  es el número de moles de soluto,  $\Delta \bar{H}_s^0$  es el calor de disolución a dilución infinita y  $L_\phi$  la entalpía relativa molar aparente.

Utilizando la expresión obtenida para  $L_\phi$ , se obtiene:

Soluto	$A_1^L$	$A_2^L$	$A_3^L$
LiCl	-.592824	-2.15704 $\times 10^{-3}$	-2.87493 $\times 10^{-6}$
LiBr	-.614236	-2.31567 $\times 10^{-3}$	-3.19783 $\times 10^{-6}$
LiI	-.964331	-5.70766 $\times 10^{-3}$	-1.23745 $\times 10^{-5}$
NaF	.0307692	-5.81084 $\times 10^{-6}$	4.01975 $\times 10^{-10}$
NaCl	-1.85219	-.0158992	1.0506 $\times 10^{-4}$
NaBr	-3.64851	.157061	-8.10401 $\times 10^{-4}$
NaI	-3.71268	.0338237	-6.24588 $\times 10^{-5}$
KF	-.483743	-1.43627 $\times 10^{-3}$	-1.56204 $\times 10^{-6}$
KCl	-3.36872	.243684	-1.56519 $\times 10^{-3}$
KBr	-3.52254	.155751	-1.08956 $\times 10^{-3}$
KI	-3.95298	.14756	-1.14395 $\times 10^{-3}$
RbF	-.544962	-1.8228 $\times 10^{-3}$	-2.23331 $\times 10^{-6}$
RbCl	-2.52019	.0591146	-3.75956 $\times 10^{-4}$
RbBr	-3.1647	.0666758	-4.38931 $\times 10^{-4}$
RbI	-4.48268	.176755	-1.53178 $\times 10^{-3}$
CsF	-.815442	-4.08123 $\times 10^{-3}$	-7.48217 $\times 10^{-6}$
CsCl	-2.52801	.0472769	-3.15855 $\times 10^{-4}$
CsBr	-3.62149	.11	-9.19001 $\times 10^{-4}$
CsI	-5.10659	2.86629 $\times 10^{-3}$	5.43561 $\times 10^{-4}$

Tabla V.4.- Valores de  $A_1^L$ ,  $A_2^L$  y  $A_3^L$  para los haluros alcalinos de 25°C. Estructura fcc. El valor de  $A_0^L$  (pendiente límite de  $L_\phi$ ) vale 199.59 y es común a todos los haluros alcalinos.

t(°C)	$A_1^L$	$A_2^L$	$A_3^L \times 10^5$
0	-2.47602	- .0233285	16.6327
5	-2.36447	- .0214825	15.5436
10	-2.24086	- .0203207	14.5774
15	-2.11413	- .0189941	13.4158
20	-1.98425	- .0175101	12.0508
25	-1.85218	- .0158992	10.5057
30	-1.71923	- .0141849	8.81564
40	-1.45562	- .010549	5.12905
50	-1.20385	$-6.81586 \times 10^{-3}$	1.24381
60	- .974743	$-3.20005 \times 10^{-3}$	- 2.59607
70	- .781512	$7.88351 \times 10^{-5}$	- 6.15667
75	- .702564	$1.52922 \times 10^{-3}$	- 7.76058
80	- .639602	$2.8022 \times 10^{-3}$	- 9.22438
90	- .56408	$4.79068 \times 10^{-3}$	-11.5732
100	- .579932	$5.78636 \times 10^{-3}$	-13.0567

Tabla V.5.- Valores de  $A_1^L$ ,  $A_2^L$  y  $A_3^L$  en función de la temperatura para el NaCl. Estructura tipo fcc. Los valores de  $A_0^L$  (fcc) en función de la temperatura se encuentran en la tabla V.1.

$t(^{\circ}\text{C})$	$A_1^L$	$A_2^L$	$A_3^L \times 10^3$
0	-5.43318	.513541	-3.10824
5	-5.02986	.457287	-2.80409
10	-4.61924	.401287	-2.49578
15	-4.19585	.345247	-2.16788
20	-3.78747	.294777	-1.87467
25	-3.36873	.243685	-1.56519
30	-2.93989	.189371	-1.23853
40	-2.10510	.0897662	- .63196
50	-1.31778	-1.54507 $\times 10^{-3}$	- .08572
60	- .644749	- .0736655	.33169
70	- .20659	- .122233	.60354
80	.24993	- .132799	.59952
90	.229103	- .104857	.35395
100	.0841243	- .0188583	- .24018

Tabla V.6.- Valores de  $A_1^L$ ,  $A_2^L$  y  $A_3^L$  en función de la temperatura para el KCl. Estructura tipo fcc. Los valores de  $A_0^L$  (fcc) en función de la temperatura se encuentran en la tabla V.1.



$$\Delta \bar{H}_S = \Delta \bar{H}_S^0 + \sum_{j=0}^{\infty} A_j^L m^{j+1/3} - \nu RT^2 \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right) F_1(m) - \nu RT^2 B F_2(m) \quad (5.6.1.2)$$

La validez de la expresión anterior se determina escribiendola en forma lineal para poder evaluar  $\Delta \bar{H}_S^0$  y  $-R_T(\partial B/\partial T)$ . El dominio de linealidad nos determina la molalidad accesible al modelo para representar  $\Delta \bar{H}_S$ . Para ello definimos la cantidad  $D(\Delta \bar{H}_S)$  mediante la relación:

$$D(\Delta \bar{H}_S) \equiv \Delta \bar{H}_S - \sum_{j=0}^{\infty} A_j^L m^{j+1/3} + \nu RT^2 B F_2(m) \quad (5.6.1.3)$$

con lo cual se verifica:

$$D(\Delta \bar{H}_S) = \Delta \bar{H}_S^0 - \nu RT^2 \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right) F_1(m) \quad (5.6.1.4)$$

En consecuencia si representamos  $D(\Delta \bar{H}_S)$  en función de  $F_1(m)$  obtendremos una recta de pendiente  $-R_T(\partial B/\partial T)$  e intersección  $\Delta \bar{H}_S^0$ , para  $F_1(m) = 0$ . Esto nos permitirá comparar los valores de la pendiente con los obtenidos por otros métodos (calor diferencial de disolución, calor de dilución, etc.). Por otro lado podremos comparar también el valor de  $\Delta \bar{H}_S^0$  con el obtenido por otros métodos de extrapolación generalmente apoyados en la Teoría de Debye-Hückel. Finalmente, la utilización de los calores de disolución tiene la ventaja de que nos permite obtener la molalidad máxima de validez del modelo en forma directa, mientras que con los calores de dilución trabajamos con diferencias de molalidades lo que dificulta la determinación precisa del dominio de validez.

En las figuras 5.19 a la 5.23 se muestran algunos resultados de la representación  $D(\Delta \bar{H}_S^{fcc})$  en función de  $F_1(m)$  para algunos haluros alcalinos a 25°C y en las que puede apreciarse el dominio de validez del modelo. El ajuste por mínimos cuadrados en la región lineal nos proporciona, además de  $\Delta \bar{H}_S^0$  y  $-R_T(\partial B/\partial T)$ , el coeficiente de correlación  $r$ , la desviación standard  $\sigma$ , así como las molalidades máxima y mínima de los datos experimentales utilizados (véase el apartado 5.7).

### 5.6.2.- CALOR DIFERENCIAL DE DISOLUCION

El calor diferencial de disolución del soluto,  $\Delta \bar{H}_S^{df}$ , viene dado por (Glasstone, 1955; Karapetyants, 1978):

$$\Delta \bar{H}_S^{df} = \left( \frac{\partial \Delta H_S}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} \quad (5.6.2.1)$$

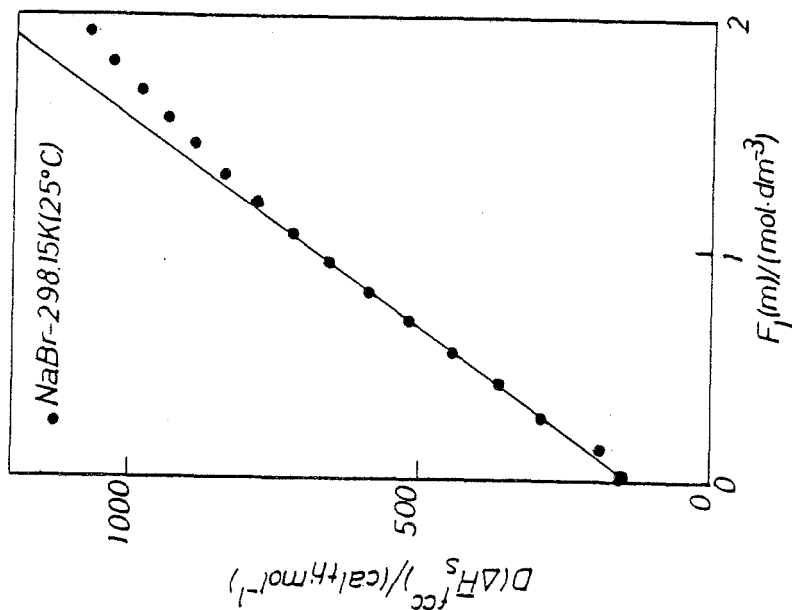


Fig. 5.21

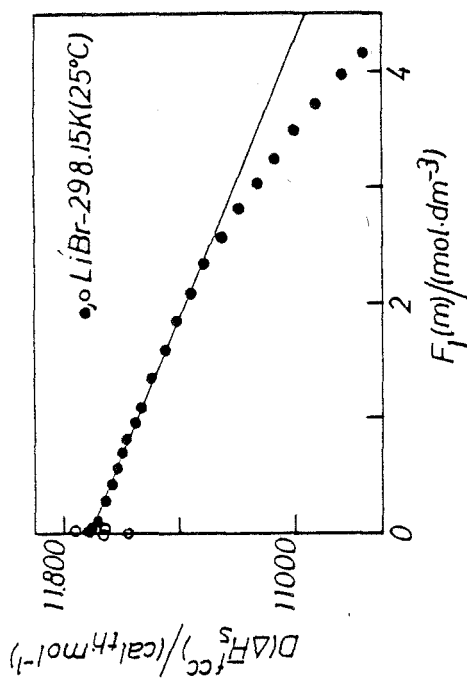


Fig. 5.19

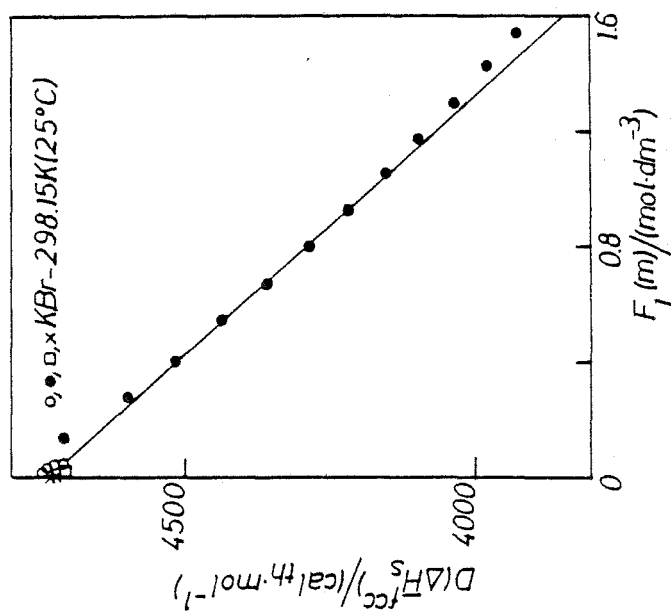


Fig. 5.20

Fig. 5.19.- Representación gráfica de los resultados del análisis de  $\Delta\bar{H}_S$  (LiBr, a 25°C, fcc) según el modelo de Bahe. (●) datos de la referencia (11); (○) de la referencia (12); (—) recta ajustada según la expresión 5.6.14 del texto.

Fig. 5.20.- Representación gráfica de los resultados del análisis de  $\Delta\bar{H}_S$  (KBr, 25°C, fcc) según el modelo de Bahe. (●) datos de la referencia (16); (○) datos de la referencia (22); serie I (USSR); (x) de la referencia (22); serie (USA); (—) recta ajustada según la ecuación 5.6.14 del texto.

Fig. 5.21.- Representación gráfica de los resultados del análisis de  $\Delta\bar{H}_S$  (NaBr, 25°C, fcc) según el modelo de Bahe. (●) datos conjuntos de las referencias (15,16); (—) recta ajustada según la ecuación 5.6.14 del texto.

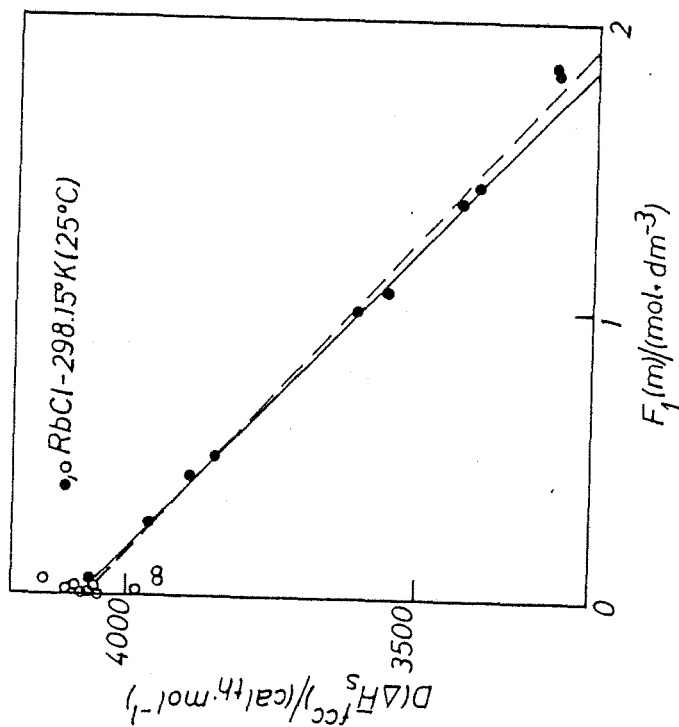


Fig. 5.22.- Representación gráfica de los resultados del análisis de  $\Delta H_s$  (RbCl, 25°C, fcc) según el modelo de Bahe. (●) datos de la referencia (24); (○) datos de las referencias (26, 27, 28, 29 y 30); (—) rectas ajustadas según la ecuación 5.6.14 del texto tomando distinto número de puntos experimentales.

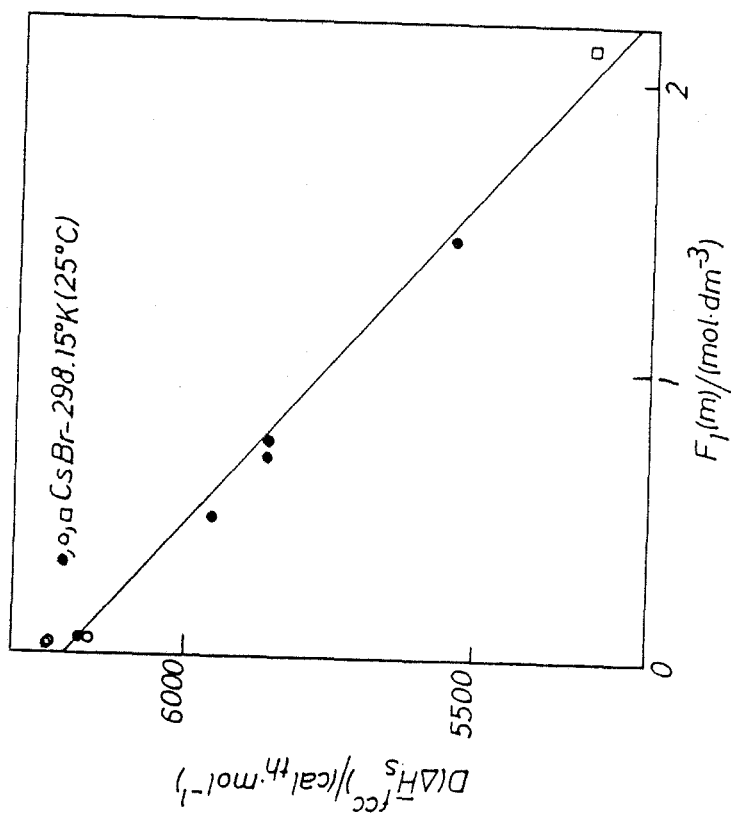


Fig. 5.23.- Representación gráfica de los resultados del análisis de  $\Delta H_s$  (CsBr, 25°C, fcc) según el modelo de Bahe. (●) datos de la referencia (24); (○) datos de las referencias (27 y 28); (—) recta ajustada según la ecuación 5.6.1.4 del texto.

es decir es la pendiente de la curva  $\Delta H_S$  (calor integral de disolución) en función del número de moles de soluto,  $n_2$ , manteniendo los del disolvente,  $n_1$ , fijos así como la temperatura y la presión. La derivada puede expresarse en función de  $L_2$ , y el calor de disolución a dilución infinita,  $\Delta H_S^0$ , en la siguiente forma<sup>2</sup> (Glasstone, 1955 ; Craft et al, 1975):

$$\Delta \bar{H}_S^{df} = L_2 + \Delta \bar{H}_S^0 \quad (5.6.2.2)$$

Utilizando la expresión para  $L_2$  que nos da el modelo de Bahe (ecuación 5.2.2), sustituyéndola en (5.6.2.2) y reagrupando términos se obtiene:

$$\Delta \bar{H}_S^{df} - R_T \left[ \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right) c^{1/3} + \left( \frac{A}{3c^{2/3}} - B \right) \left( \frac{\partial c}{\partial T} \right) \right] = \Delta \bar{H}_S^0 - R_T \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right) c \quad (5.6.2.3)$$

que es la expresión adecuada para el análisis del modelo de Bahe mediante los datos experimentales. En efecto,  $\Delta \bar{H}_S^{df}$ , se conoce experimentalmente en función de la molalidad  $m$ . Tanto  $A$  como  $B$  están determinados para cada temperatura y soluto. La  $(\partial A / \partial T)$  se pueden calcular, conocida la pendiente límite  $A_0^L$  para  $L_\phi$ , por medio de la expresión:

$$\left( \frac{\partial A}{\partial T} \right) = \frac{4}{3} \frac{A_0^L}{R_T \rho^{1/3}} + \frac{A \alpha_0}{3} \quad (5.6.2.4)$$

Finalmente  $c$  (mol/l) se conoce para cada temperatura y tipo de soluto (anexo 1). La  $(\partial c / \partial T)$  puede evaluarse fácilmente conocida la dependencia  $c = c(m, t)$  (Anexo 5).

Los únicos parámetros desconocidos son  $\Delta \bar{H}_S^0$  y  $(\partial B / \partial T)$ : Para poder determinarlos, la representación  $\Delta \bar{H}_S^{df} - R_T(\dots)$  en función de  $c$ , debe ser lineal con pendiente  $-R_T(\partial B / \partial T)$  y cuya ordenada en el origen vale  $\Delta \bar{H}_S^0$ . Esto nos proporciona, en forma análoga a  $\Delta \bar{H}_S$ , el dominio de validez del modelo de Bahe para representar el calor diferencial de disolución. Es decir, el máximo valor de  $c$  para el cual la representación es lineal. También nos proporciona el valor de los parámetros desconocidos para cada soluto y temperatura a través de un ajuste por mínimos cuadrados.

Al analizar los resultados deben tenerse en cuenta dos factores. Por una parte la determinación directa de  $\Delta \bar{H}_S^{df}$  es difícil. Se añade una pequeña cantidad de soluto ( $\Delta n_2$  moles) a una disolución de molalidad original  $m - \frac{\Delta m}{2}$ . El cociente experimental:

$$\frac{Q_{obs.}}{\Delta n_2} \approx \Delta \bar{H}_S^{df} \quad (5.6.2.5)$$

en donde  $Q_{obs}$  es la energía puesta en juego en la disolución de los  $\Delta n_2$  moles, se considera una buena aproximación a  $\Delta \bar{H}_S^{df}$ . Evidentemente la aproximación es mejor cuando  $\Delta n_2$  (o  $\Delta m$ ) decrece. El otro aspecto reside en

que ahora usamos directamente  $L_2$  en vez de  $L_\phi$  que se utiliza en el estudio del calor de disolución.

En la figura 5.24 se muestran los resultados con este tipo de tratamiento del  $\Delta \bar{H}_S^{df}$  para el NaCl a varias temperaturas (5, 15, 25 y 40 °C), con una estructura tipo fcc.

### 5.6.3.- CALOR DIFERENCIAL DE DILUCION

El calor diferencial de dilución se define como (Glasstone, 1955)

$$\Delta \bar{H}_{dil}^{df} = \left( \frac{\partial \Delta H_S}{\partial n_1} \right)_{T,p,h_2} \quad (5.6.3.1)$$

que da la variación de  $\Delta H_S$  de la disolución a una concentración dada cuando variamos el número de moles de disolvente, es decir diluimos la disolución. Puede demostrarse que es igual a la entalpía relativa molar parcial del disolvente  $L_1$  y que está relacionada con  $L_\phi$  y  $L_2$  mediante las expresiones (Glasstone, 1955):

$$L_1 = - \frac{M_1 m^2}{10^3} \left( \frac{\partial L_\phi}{\partial m} \right)_{T,p} \quad (5.6.3.2)$$

$$L_1 = \frac{M_1}{10^3} m (L_\phi - L_2) \quad (5.6.3.3)$$

donde  $M_1$  es el peso molecular del disolvente. Esto nos ofrece dos técnicas para analizar  $L_1$  apoyándonos en las expresiones conocidas de  $L_\phi$  y  $L_2$ . De esta forma podremos obtener los valores de  $-R_T (\partial B / \partial T)_p$  así como el rango de validez del modelo mediante otro método.

Utilizando la expresión (5.6.3.3) junto con las correspondientes para  $L_2$  (5.2.4) y  $L_\phi$  (5.5.24), se tiene:

$$\frac{L_1 \cdot 10^3}{M_1 \cdot m} = \left\{ \sum_{j=0}^{\infty} A_j^L m^{j+1/3} - r_1 c^{1/3} - r_2 m c^{1/3} - r_3 m^2 c^{1/3} \right\} - \\ - \nu RT^2 \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right) [F_1(m) - c] - \nu RT^2 B \left[ F_2(m) - \left( \frac{\partial c}{\partial T} \right) \right] \quad (5.6.3.4)$$

Definiendo  $D (L_1 \cdot 10^3 / M_1 \cdot m)$  por medio de:

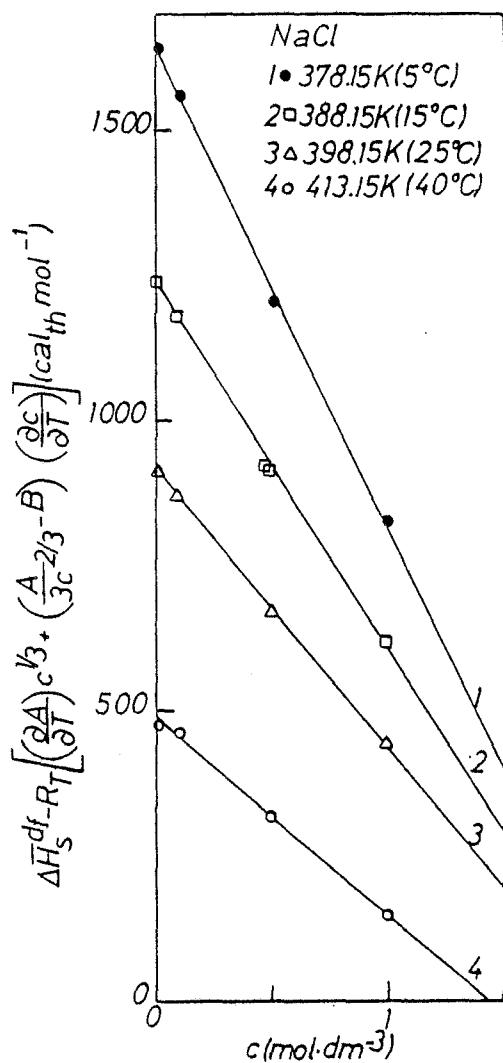


Fig. 5.24

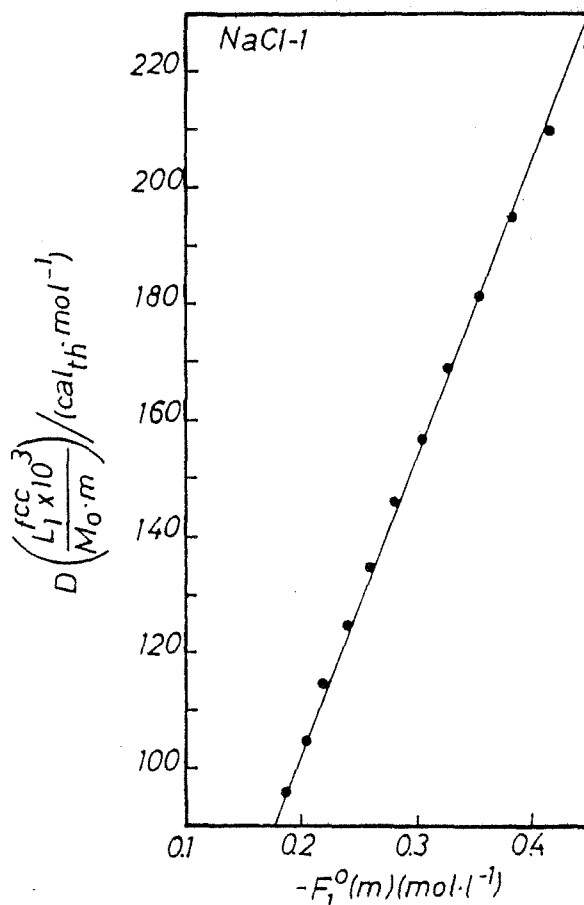


Fig. 5.25

Fig. 5.24.- Representación gráfica de los resultados del estudio de  $\Delta \bar{H}_S^{df}$  (NaCl, a 5, 15, 25 y 40°C; fcc) según el modelo de Bahe. Todos los datos son de la referencia (42); (—) recta ajustada según la ecuación 5.6.2.3 del texto.

Fig. 5.25.- Representación gráfica de los resultados del estudio de  $\Delta \bar{H}_{dil}^{df}$  (NaCl, a 25°C; fcc) según el modelo de Bahe; (•) de la referencia (5), serie NaCl-1; (—) recta ajustada según la ecuación 5.6.3.6. del texto.

$$D\left(\frac{L_1 \cdot 10^3}{M_1 \cdot m}\right) = \frac{L_1 \cdot 10^3}{M_1 \cdot m} - \sum_{j=0}^{\infty} A_j^L m^{j+1/3} + r_1 c^{1/3} + r_2 m c^{1/3} + r_3 m^2 c^{1/3} + \nu RT^2 B F_2^o(m) \quad (5.6.3.5)$$

se cumplirá la relación:

$$D\left(\frac{L_1 \cdot 10^3}{M_1 \cdot m}\right) = -\nu RT^2 \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right) F_1^o(m) \quad (5.6.3.6)$$

donde  $F_1^o(m)$  y  $F_2^o(m)$  son:

$$F_1^o(m) = F_1(m) - c = -\left[\frac{\rho_0}{2} m + \frac{2}{3} B' m^2 + \frac{3}{4} C' m^3\right] \quad (5.6.3.7)$$

$$F_2^o(m) = F_2(m) - \left(\frac{\partial c}{\partial T}\right) = -\left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \rho_0}{\partial T}\right) m + \frac{2}{3} \left(\frac{\partial B'}{\partial T}\right) m^2 + \frac{3}{4} \left(\frac{\partial C'}{\partial T}\right) m^3\right] \quad (5.6.3.8)$$

Se tiene, pues, que la representación de  $D(L_1 \cdot 10^3 / M_1 \cdot m)$  en función de  $F_1^o(m)$  debe ser lineal pasando por el origen con pendiente  $-R_T(\partial B / \partial T)$ . Como puede observarse este método nos da directamente la pendiente sin acarrear el término  $\Delta \bar{H}_S^o$ , que puede afectar al resultado del ajuste.

Los resultados experimentales vienen dados generalmente en la siguiente forma  $m_i$ ,  $m_f$  y  $\Delta L\phi$  donde la variación de  $m$  es pequeña para poder evaluar la pendiente con la mayor precisión posible. Utilizando la expresión (5.6.3.2) se tiene:

$$\frac{L_1 \cdot 10^3}{M_1 \cdot m} = -m \frac{\partial L\phi}{\partial m} \quad (5.6.3.9)$$

y por consiguiente:

$$-m \frac{\partial L\phi}{\partial m} \approx -\langle m \rangle \frac{\Delta L\phi}{\Delta m} = -\left(\frac{m_i + m_f}{2}\right) \frac{\Delta L\phi}{m_f - m_i} \quad (5.6.3.10)$$

También suelen darse los datos en función de  $\sqrt{m_i}$ ,  $\sqrt{m_f}$ . En este caso:

$$\frac{L_1 \cdot 10^3}{M_1 \cdot m} = - \frac{\sqrt{m}}{2} \frac{\partial L\phi}{\partial \sqrt{m}} \approx - \frac{\langle \sqrt{m} \rangle}{2} \frac{\Delta L\phi}{\Delta(\sqrt{m})} =$$

$$= - \left( \frac{\sqrt{m_i} + \sqrt{m_f}}{4} \right) \frac{\Delta L\phi}{\sqrt{m_f} - \sqrt{m_i}} \quad (5.6.3.11)$$

Utilizando las expresiones (5.6.3.10) y (5.6.3.11) se puede ya realizar el cálculo de  $L_1 \cdot 10^3 / M_1 \cdot m$  y con él, el de  $D(L_1 \cdot 10^3 / M_1 \cdot m)$ . En las figuras 5.25 a la 5.28 se representan algunos resultados del tratamiento de  $\Delta \bar{H}_{dil}^{dif}$  obtenidos a través del método comentado anteriormente en el caso de las disoluciones acuosas de NaCl, NaI, LiI, LiCl y LiBr. La estructura considerada ha sido siempre tipo fcc.

#### 5.6.4.- ENTALPIA RELATIVA MOLAR APARENTE Y CALOR DE DILUCION

Teniendo en cuenta la definición del calor de dilución (expresión 5.4.1):

$$\Delta \bar{H}_{dil}(m_i \rightarrow m_f) = L\phi(m_f) - L\phi(m_i)$$

junto con la expresión para  $L\phi$  que nos da el modelo de Bahe (5.5.24), se tiene:

$$\Delta \bar{H}_{dil}(m_i \rightarrow m_f) = \sum_{j=0}^{\infty} A_j (m_f^{j+1/3} - m_i^{j+1/3}) - \nu RT^2 \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right) \Delta F_1(m) -$$

$$- \nu RT^2 B \Delta F_2(m) \quad (5.6.4.1)$$

con:

$$\left. \begin{aligned} \Delta F_1(m) &\equiv F_1(m_f) - F_1(m_i) \\ \Delta F_2(m) &\equiv F_2(m_f) - F_2(m_i) \end{aligned} \right\} \quad (5.6.4.2)$$

Para obtener  $-R_T(\partial B / \partial T)$  escribimos la ecuación (5.6.4.1) en la forma:

$$D(\Delta \bar{H}_{dil}) = - \nu RT^2 \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right) \Delta F_1(m) \quad (5.6.4.3)$$