

Conclusions

Use of the cell vessel, formerly designed to get operational pH values, with Ag/AgCl electrodes and liquid junction between HCl and KCl with and without a bridge electrolyte showed that, this is a more robust, reproducible and stable design than the previously used ones once a good quality fitness at the tap is guaranteed. This way dispersion of results can be an indication of a bias in any of the other parameters such as stability of electrodes and solutions.

Bibliography

- 1) F. King and M. Spiro, J. Soln. Chem. (1983), **12(1)**, 65.
- 2) D.K. Panopoulos, H. Kaneko and M. Spiro, J. Soln. Chem. (1986), **15**, 3.
- 3) A. Davies, B. Steel, J. Soln. Chem. (1984), **13(5)**, 349.
- 4) Rupert, Ph.D. Thesis, University of Pittsburgh (1969).
- 5) B.M. Braun, H. Weingärtner, J. Soln. Chem. (1985) **14(9)**, 675.
- 6) D.S. Gill, M.S. Bakshi, J. Chem. Soc. Faraday Trans I (1988) **84(10)**, 3517.
- 7) H. Weingärtner, B.M. Braun, J.M. Schmoll, J. Soln. Chem. (1987), **16(6)**, 419.
- 8) M.J.F. Rebelo, A.K. Covington, Anal. Chim. Acta (1987) **200(1)**, 145.
- 9) M.J.F. Rebelo, Port. Elect. Acta (1990) **8**, 61.
- 10) J.G. Ives, G.J. Janz, Reference Electrodes (1961) Academic Press, New York.
- 11) N.P. Finkelstein, E.T. Verdier, Trans. Faraday Soc. (1957) **53(12)**, 1618.

ANÁLISIS COMPARATIVO DE ALGUNAS ECUACIONES UTILIZADAS EN EL AJUSTE DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD DE MEZCLAS DE ELECTROLITOS

F.Hernández-Luis, L.Fernández-Mérida y M.A.Esteso

Departamento de Química Física. Universidad de La Laguna.

Tenerife. España

Muchas han sido las ecuaciones empleadas para ajustar los datos experimentales de coeficientes de actividad obtenidos en mezclas de electrólitos [1]. Métodos teóricos sumamente complicados como los de FRIEDMAN [2-6] han dejado paso a otros semi-empíricos como los de SCATCHARD (S) [7-10], PITZER (P) [11-14] y, más recientemente, a los de LIM (L) [15-20]. Estos métodos permiten ajustar los datos experimentales a ecuaciones semi-empíricas para obtener los *coeficientes de mezcla*.

Los métodos (S) y (P) presentan problemas en cuanto al cumplimiento de la *Ley Límite de Alto Orden* (HOLL) [21,22]. Y así, que se cumpla o no dicha ley en el método (S) depende del procedimiento de optimización sobre el cual no tenemos control. En el método (P), al menos en su formulación inicial, (HOLL) no se cumple [22].

Para una mezcla simétrica de electrolitos 1:1, los coeficientes de actividad de cada uno de ambos electrólitos pueden ser expresados mediante las siguientes ecuaciones [17,19,21]:

$$\log(\gamma_A/\gamma_A^0) = -(y_B I/2 \ln 10) \left[g_0 + g_1(I/2 + 3YI/2) + g'_0(I/2 + YI/2) + \Phi \right] \quad (1a)$$

$$\log(\gamma_B/\gamma_B^0) = (y_A I/2 \ln 10) \left[g_0 - g_1(I/2 + 3YI/2) + g'_0(I/2 - YI/2) + \Phi \right] \quad (1b)$$

donde:

$$Y = 1 - 2y_B \quad (2a)$$

$$\Phi = (2/I) (\phi_A^0 - \phi_B^0) \quad (2b)$$

$$g'_0 = \partial g_0 / \partial I \quad (2c)$$

teniendo todos los símbolos su significado habitual. En estas ecuaciones se han considerado sólo los términos de orden 0 y 1, así como el cumplimiento de la condición de consistencia, $g_1' = 0$ [16,20].

Las diferentes variaciones de g_0 con la fuerza iónica en cada método se pueden resumir del siguiente modo:

- Método de Scatchard (S) (con $b_{12} = b_{13} = 0$ [1,21])

$$g_0 = b_{01} + (1/2) b_{02} I + (1/3) b_{03} I^2$$

$$g_1 = 0$$

- Método de Pitzer (P)

$$g_0 = 2 \theta + I \psi$$

$$g_1 = 0$$

- Método de Lim (L1) (HOLL con λ_0 fijado al valor teórico) [1]

$$g_0 = g_0(0) \exp(\lambda_0 I^{1/2}) + \mu I + \nu I^{3/2}$$

$$g_1 \neq 0 \text{ (constante)}$$

- Método de Lim (L2) (HOLL con λ_0 como parámetro ajustable) [1]

$$g_0 = g_0(0) \exp(\lambda_0 I^{1/2}) + \mu I + \nu I^{3/2}$$

$$g_1 \neq 0 \text{ (constante)}$$

- Métodos de Lim, "All mixing coefficients" (LA) [20] y "Consistency Test" (LT) [20].

g_0 : no se considera explícitamente su variación con I.

$$g_1 = 0$$

Los métodos (L1) y (L2) sí cumplen (HOLL) mientras que (LA) y (LT) no permiten, con la precisión actual de las medidas, comprobar si esta ley se satisface o no.

En la Tabla 1 se muestran como ejemplo los resultados de la aplicación de los seis métodos anteriormente comentados a algunas mezclas.

Tabla 1. Resumen de parámetros de desviación.

	NaCl + NaAcO + H ₂ O				NaCl + NaPrO + H ₂ O			
	Δ_{\max}	σ	n/n _T	p	Δ_{\max}	σ	n/n _T	p
(S)	0.00201	0.00060	1/54	3 S	0.00543	0.00132	3/48	3 N
(P)	0.00260	0.00077	2/54	2 N	0.00623	0.00152	3/48	2 N
(L1)	0.00193	0.00056	0/54	4 S	0.00456	0.00134	3/48	4 S
(L2)	0.00193	0.00056	0/54	5 S	0.00538	0.00128	2/48	5 S
(LA)	0.00044	0.00020	0/54	- ?	0.00162	0.00064	0/48	- ?
(LT)	0.00072	0.00027	0/54	- ?	0.00198	0.00079	0/48	- ?

Δ_{\max} : Máxima desviación

σ : Desviación del ajuste en $\log \gamma_A$

n: número de puntos para los cuales Δ_{\max} es mayor de 0.00200 [24]

n_T: número total de datos experimentales

p: número de parámetros ajustables

S,N : sí cumple o no cumple (HOLL)

A la vista de los resultados se pueden hacer algunas observaciones. En cuanto al cumplimiento de (HOLL) vemos como para (S) uno de los sistemas la cumple mientras que el otro no. La razón de esto ya fue explicada anteriormente. En cuanto a los otros métodos, (P) no la cumple, (L1) y (L2) sí, mientras que nada se puede afirmar sobre (LA) y (LT).

En cuanto a la precisión de cada método vemos como (LA) y (LT) son muy superiores a los demás métodos, quizás por el hecho de no fijar una forma de variación determinada de g_0 con la fuerza iónica y realizar el ajuste de forma simultánea para todos los coeficientes de mezcla de ambos electrolitos. En los otros métodos, la precisión aumenta con el número de parámetros ajustables, o lo que es lo mismo, con la descripción más completa de la variación de g_0 con la fuerza iónica [20,25]

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento al Dr. T.K Lim por su valiosa colaboración, así como también al Centro de Cálculo de la Universidad de Malaya por el uso de su computadora UNIVAC 1100/61.

REFERENCIAS

- 1.- M.A.Esteso, F.Hernández-Luis, O.González-Díaz, L.Fernández-Mérida S.K.Khoo y T.K.Lim, *J. Solution Chem.*, **20**, 417 (1991)
- 2.- H.L.Friedman, in *Ionic Solution Theory* (Wiley, New York, 1962)
- 3.- H.L.Friedman, in *A Course in Statistical Mechanics* (Prentice-Hall, New York, 1985)
- 4.- H.L.Friedman, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1134 (1960)
- 5.- H.L.Friedman and C.V.Krishnan, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1929 (1974)
- 6.- T.K.Lim, E.C.Zhong y H.L.Friedman, *J. Phys. Chem.*, **90**, 144 (1986)
- 7.- G.Scatchard, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2636 (1961)
- 8.- G.Scatchard, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3124 (1968)
- 9.- G.Scatchard, *Chem. Rev.*, **19**, 309 (1939)
- 10.- G.Scatchard, R.M.Rush y J.S.Johnson, *J. Phys. Chem.*, **74**, 3786 (1970)
- 11.- K.S.Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **77**, 268 (1973)
- 12.- K.S.Pitzer, *J. Solution Chem.*, **4**, 249 (1975)
- 13.- K.S.Pitzer, in *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, R.M. Pytkowicz, ed. (CRC Press, Boca Raton, Florida, 1979)
- 14.- K.S.Pitzer and J.J.Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5701 (1974)
- 15.- T.K.Lim, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, **81**, 1195 (1985)
- 16.- T.K.Lim, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, **82**, 69 (1986)
- 17.- T.K.Lim, C.Y.Chan and K.H.Khoo, *J. Solution Chem.*, **9**, 507 (1980)
- 18.- T.K.Lim, *J. Quantum Chem.*, **S16**, 247 (1987)
- 19.- T.K.Lim, *J. Solution Chem.*, **16**, 11 (1987)
- 20.- T.K.Lim, *J. Solution Chem.*, **16**, 917 (1987)
- 21.- T.K.Lim, S.K.Khoo, F.Hernández-Luis, L.Fernández-Mérida y M.A.Esteso pendiente de publicación
- 22.- T.K.Lim, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 3897 (1990)
- 23.- M.A.Esteso, F.Hernández-Luis, L.Fernández-Mérida y O.González-Díaz *J. Chem. Research.*, (S) 242 (1990); (M) 1855 (1990)
- 24.- R.G.Bates y R.A.Robinson, *J. Solution Chem.*, **9**, 455 (1980)
- 25.- L.Leslie y R.J.Wigent, *J. Phys. Chem.*, **89**, 244 (1985)

ECUACIONES DE PITZER PARA MEZCLAS ELECTROLITO + NO-ELECTROLITO. DEPENDENCIA DE LAS INTERACCIONES ION-DIPOLO CON LA FUERZA IONICA DEL MEDIO Y LA CONCENTRACION DE ZWITTERIONES.

Guillermo E. García, Raquel Rodríguez-Raposo, Luis Fernández-Mérida y Miguel A. Esteso.

Departamento de Química Física. Universidad de La Laguna. Tenerife. España.

El estudio de las propiedades termodinámicas de mezclas de electrólitos ha recibido una gran atención en los últimos años. Sin embargo éstos se han llevado a cabo, principalmente, con mezclas de electrólitos inorgánicos [1]. Por ello, se inició en nuestro Departamento el estudio de mezclas con, al menos, un electrolito orgánico [2,5]. Posteriormente, y dada la gran importancia biológica de los aminoácidos, estos estudios se extendieron a mezclas de aminoácidos con electrólitos [6,7]. Para estos sistemas que incluyen aminoácidos se ha observado que las ecuaciones de Pitzer, para mezclas electrolito + no-electrolito [8] no son de aplicación, en su formulación original. Esto se debe a que los aminoácidos en disolución se encuentran en forma de ion-dipolar o *zwitterion*, debido a lo cual poseen un momento dipolar elevado, por lo que se producen fuertes interacciones ion-aminoácido. Debido a esto, hemos procedido a desarrollar el formalismo de Pitzer correspondiente a dichas interacciones, considerando su doble dependencia con la concentración de electrolito (o fuerza iónica) y con la del aminoácido.

Según Pitzer [8] la energía libre de exceso vendrá dada por:

$$G^{ex}/(n_w RT) = f(I) + \sum_I \sum_J m_I m_J \lambda_{IJ}(I) + \sum_I \sum_J \sum_K m_I m_J m_K \mu_{IJK} \quad (1a)$$

ecuación que no considera la dependencia de las interacciones ion-*zwitterion* con la concentración de aminoácido. Modificando la ecuación (1a) de forma que tenga en cuenta esta dependencia se obtiene:

$$G^{ex}/(n_w RT) = f(I) + \sum_I \sum_J m_I m_J \lambda_{IJ}(I) + \sum_I \sum_R m_I m_R \lambda_{IR}(I, m_0) \dots \\ \dots + \sum_I \sum_J \sum_K m_I m_J m_K \mu_{IJK} + \sum_I \sum_J \sum_R m_I m_J m_R \mu_{IJR} \quad (1b)$$