

reproduce los valores dentro del error experimental (± 0.10 mV) [6,7].

Tabla 2. Parámetros de Pitzer para las mezclas estudiadas.

i	$\chi_{12}^{(0,0)}$	$\chi_{12}^{(0,1)}$	$\chi_{12}^{(1,0)}$	$\chi_{12}^{(1,1)}$	ζ_{112}	σ /mV	Δ_m /mV	n/n_T
A	-0.02237	0.00130	-0.15458	0.02029	-0.00029	0.07	0.16	0/43
A	-0.02095	0 ^a	-0.15880	0.02359	0 ^a	0.07	0.16	0/43
B	0.07981	-0.00856	-0.20352	0.03969	-0.00313	0.10	0.20	0/43

a: Valor fijo. Δ_m : desviación máxima.
 A: NaCl+Glicina. n: valores con $\Delta > 0.2$ mV.
 B: NaCl+ α -DL-amino-n-butírico. n_T : Número total de valores.

La correspondiente ecuación para el aminoácido será [7]:

$$\ln(\gamma_0/\gamma_0^0) = 2 \cdot (\chi_{12}^* m + \chi_{12}^{*} m m_0) + \zeta_{112} m^2 \quad (6)$$

donde χ_{12}^* es la derivada de χ_{12} respecto de m_0 ($\chi_{12}^* = \partial \chi_{12} / \partial m_0$). Mediante la ecuación (6) y los parámetros de la Tabla 2 se pueden calcular los valores de los coeficientes de actividad del aminoácido en la mezcla, γ_0 .

REFERENCIAS

- 1.- Khoo, K.H.; *J.Chem.Soc. Faraday Trans. 1*, **82**, 1 (1986).
- 2.- Estes, M.A.; Fernández-Mérida, L.; Hernández-Luis, F. y González-Díaz, O., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **93**, 213 (1989).
- 3.- Estes, M.A.; Fernández-Mérida, L.; González-Díaz, O. y Hernández-Luis, F., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **93**, 1114 (1989).
- 4.- Estes, M.A.; Fernández-Mérida, L. y Grandoso, D.M.; *J. Chem. Thermodynamics*, **21**, 1279 (1989).
- 5.- Estes, M.A.; Hernández-Luis, F.; Fernández-Mérida, L. y González-Díaz, O., *J. Chem. Research (S)* 242 (1990);(M), 1855 (1990).
- 6.- Rodríguez Raposo, R., *Tesis de Licenciatura*. Univ. La Laguna (1990).
- 7.- García García, G.E., *Tesis de Licenciatura*. Univ. La Laguna (1991).
- 8.- Pitzer, K.S. y Silvester, L.F., *J. Solution Chem.* **5**, 269 (1976).
- 9.- Pitzer, K.S., *J. Phys. Chem.* **77**, 268 (1973).
- 10.- Scatchard, G.; Prentiss, S.S., *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 2314 (1934).

ANÁLISIS COMPARATIVO ENTRE LAS ECUACIONES DE PITZER Y DE LIM (HOLL) PARA MEZCLAS DE ELECTROLITOS 1:1 + 1:2 (ORGANICO).

Luis Fernández-Mérida y Felipe Hernández-Luis

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

Recientemente Lim [1,2] ha mejorado las ecuaciones propuestas por Friedman [3] para la energía libre de exceso en mezclas de electrolitos. Lim obtiene las siguientes ecuaciones para los coeficientes de actividad de los electrolitos en una mezcla con un ion común. El coeficiente de actividad de un electrolito 1:1 en presencia de uno 1:2 viene dado por [4]:

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

teniendo todos los parámetros el significado habitual [1,2]. Para la variación de g_0 con la fuerza iónica Lim [4] propone una función que cumpla la ley límite de alto orden (HOLL) a concentraciones bajas y una dependencia en I e $I^{3/2}$ a concentraciones altas, tal y como se deduce de las observaciones de Scatchard y Prentiss [2]. De esta forma tenemos [4]:

$$I\Phi = (1-\phi_B^0) - 2 \cdot (1-\phi_A^0) \quad (2a)$$

$$g_0 = \lambda \cdot \ln I + \mu \cdot I + \nu \cdot I^{3/2} \quad (2b)$$

$$g'_0 = \partial g_0 / \partial I = (\lambda/I) + \mu + (3/2) \cdot \nu \cdot I^{1/2} \quad (2c)$$

siendo g_1 constante [2]. A partir de los datos experimentales se determinan los parámetros λ , μ , ν y g_1 . Esta ecuación se han aplicado al sistema NaCl+Na₂Succ+H₂O a 298.15 K (Succ=Succinato). Este sistema se ha estudiado a $I = 0.5, 1, 2, 3$ [5] y 4 mol·kg⁻¹[6], variando a cada fuerza iónica la fracción de Na₂Succ, y , desde 0 hasta 0.8 ($y = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$). Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Por otra parte los datos experimentales se pueden ajustar a las ecuaciones propuestas por Pitzer [7,8]. Debido a la asimetría de cargas en

Tabla 1. Parámetros del método HOLL de Lim.

λ	μ	ν	g_1	$\sigma(\log\gamma)$	$\Delta(\log\gamma)$	n/n_T
0.02402	-0.04114	0.01053	0.00056	0.00101	0.00174	0/25

Δ es la desviación máxima
 n_T es el número total de puntos.
 n es el número de puntos con desviación > 0.002 en el $\log \gamma$.

la mezcla, deben considerarse los términos electrostáticos de alto orden, de forma que las interacciones θ_{ClSucc} vendrán dadas por la expresión [8]:

$$\theta_{\text{ClSucc}} = {}^S\theta_{\text{ClSucc}} + {}^E\theta_{\text{ClSucc}} \quad (3)$$

El ajuste de los datos experimentales considerando o no la contribución de los términos electrostáticos de alto orden se da en la Tabla 2.a), siendo los parámetros de Pitzer para los electrolitos puros los que se muestran en la Tabla 2.b) ($A_\phi = 0.39148$ y $b = 1.2$).

Tabla 2. Parámetros de las ecuaciones de Pitzer.

a)						
θ_{ClSucc}	${}^S\theta_{\text{ClSucc}}$	ψ_{NaClSucc}	$\sigma(\log\gamma)$	$\Delta(\log\gamma)$	n/n_T	
-0.15178 ^a	-	0.02678	0.00121	0.00343	3/25	
-	-0.03761	0.00271	0.00104	0.00257	1/25	
a: con ${}^E\theta = 0$.						

b)				
Electrolito	α_1	$\beta_1^{(0)}$	$\beta_1^{(1)}$	C_1^ϕ
NaCl	2.24597	0.0803452	0.299578	0.00069707
Na ₂ Succ	2.06155	0.329622	1.78625	-0.0383645

Como puede observarse en las Tablas 1 y 2 el método que mejor ajusta los datos experimentales es el propuesto por Lim (HOLL), ya que tanto la desviación estándar como la desviación máxima son inferiores en este caso. Sin embargo este método requiere un número de parámetros superior a los de Pitzer. Otro problema es que el método de Lim (HOLL) usa parámetros propios

de la mezcla y no, explícitamente, de los iones presentes. Esto no permite que los valores obtenidos para este sistema puedan ser utilizados en otros que contengan los mismos aniones. Esto sin embargo no ocurre con Pitzer, ya que este método utiliza parámetros de mezcla referidos a las interacciones iónicas. Por otra parte debemos señalar que según Friedman [3] debe cumplirse la ley límite de alto orden para mezclas asimétricas lo cual se cumple en el método de Lim (HOLL) y de Pitzer cuando se consideran los términos electrostáticos de alto orden, pero no cuando se desprecian estos. El ajuste cuando se consideran los términos electrostáticos de alto orden es mejor que cuando se desprecian, dada la mejor desviación estándar y máxima, así como un menor número n.

Un problema que se presenta es que los coeficientes de actividad del segundo electrolito se obtienen a partir de los datos obtenidos para el primer electrolito aplicando las correspondientes relaciones termodinámicas (Gibbs-Duhem y Derivadas cruzadas). Estos métodos termodinámicos requieren explícita o implícitamente la diferenciación e integración de los datos experimentales. De esta forma la bondad del ajuste de los datos experimentales, es decir del primer electrolito, debe describirse lo mejor posible por las funciones descritas por cada teoría. Una manera de evitarlo consiste en el ajuste de los datos experimentales directamente a una ecuación que incluya los datos del segundo electrolito. De esta forma se optimizarían simultáneamente los parámetros correspondientes a los dos electrolitos sin utilizar derivaciones ni integraciones. En este sentido Lim [9], utilizando las ecuaciones de Harned generalizadas por Friedman, ha expresado el parámetro g_0 de la siguiente forma [9]:

$$g_0 = [(A_0 + B_0) + I \cdot (A_1 + B_1)]/2; \quad g_1 = \text{constante} \quad (4)$$

donde A_0 y A_1 son los parámetros correspondientes al NaCl, y B_0 , B_1 los correspondientes al Na₂Succ. Este método se ha denominado All Mixing Coefficients (LA). Los valores obtenidos se dan en la Tabla 3, considerando $g_1=0$, tal y como se hace en el trabajo original, u optimizando también este parámetro, que al contrario que los A_1 , B_1 es el mismo para todas las fuerzas iónicas. Como puede verse este método es el que mejor ajusta los datos experimentales, y es el único que optimiza simultáneamente los

Tabla 3. Parámetros para el método LA.

I	A ₀	A ₁	B ₀	B ₁	Δ/mV
0.5	0.017559	0.021798	-0.065646	0.021798	0.03
1	-0.031895	0.004057	-0.055682	0.004057	0.02
2	-0.058833	0.006262	-0.026422	0.006262	0.06
3	-0.082952	0.003776	-0.019672	0.003776	0.07
4	-0.097464	0.000377	-0.008274	0.000377	0.07

$g_1 = 0$ ($A_1 = B_1$); $n/n_T = 0/25$; $\sigma = 0.04$ mV.

I	A ₀	A ₁	B ₀	B ₁	Δ/mV
0.5	0.017559	0.021798	-0.065746	0.022413	0.03
1	-0.031895	0.004057	-0.055887	0.004671	0.02
2	-0.058833	0.006262	-0.026832	0.006877	0.06
3	-0.082952	0.003776	-0.020286	0.004390	0.07
4	-0.097464	0.000377	-0.009094	0.000992	0.07

$g_1 = 0.000205$; $n/n_T = 0/25$; $\sigma = 0.06$ mV.

parámetros correspondientes a los dos electrolitos, a partir de los datos experimentales del primero de ellos.

REFERENCIAS

- 1.- Lim, T.K., *Int. J. Quantum Chem.* 16, 247 (1982).
- 2.- Lim, T.K.; Chan, C.Y. y Khoo, K.H., *J. Solution Chem* 9, 507 (1980).
- 3.- Friedman, H.L. en *Ionic Solution Theory* (Interscience, N.Y., 1962).
- 4.- Lim, T.K., *J. Chem. Soc Faraday Trans I*, 82, 69 (1986).
- 5.- Esteso, M.A.; Fernández Mérida, L.; Hernández Luis, F. y González Díaz, O., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 93, 213 (1989).
- 6.- Fernández Mérida, L. y Hernández Luis, F., resultados no publicados.
- 7.- Pitzer, K.S. y Kim, J.J., *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5701 (1974).
- 8.- Pitzer, K.S., *J. Solution Chem.* 4, 249 (1975).
- 9.- Lim, T.K., *J. Solution Chem.* 16, 917 (1987).

THE PHOTOCHEMISTRY OF 1-IODOANTHRAQUINONE RADICAL ANION

Richard G. Compton, Adrian C. Fisher, R. Geoffrey Wellington and †Donald Bethell.
Physical Chemistry Laboratory, Oxford University, OXFORD OX1 3QZ.

†Department of Chemistry, Liverpool University, P.O.Box 147, LIVERPOOL L69 3BX.

ABSTRACT

The photochemical reaction of 1-iodoanthraquinone under electrochemical reduction in acetonitrile with tetrabutylammonium perchlorate as supporting electrolyte, is investigated. Irradiation with light corresponding to an absorption band of the 1-iodoanthraquinone radical anion, is shown to produce the radical anion of anthraquinone via a mixed ECE/DISP1 mechanism. The rate of iodide anion expulsion is quantified: excitation at 565 nm is approximately 7.5 times faster than excitation at 417 nm.

INTRODUCTION

We have shown previously¹ how channel electrode methodology can be employed to study photoelectrochemical processes. Using this approach we investigate here the light-induced iodide expulsion from the electro-generated radical anion of 1-iodoanthraquinone (AQI). The efficiency of this process is investigated at two different absorption wavelengths.

EXPERIMENTAL

Electrochemical, photoelectrochemical and in-situ ESR experiments employed a channel electrode of standard construction and dimensions¹, with a gold working electrode. Experiments were performed using solutions of AQI (ca 10⁻³M) in dried acetonitrile solution containing 0.1M tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) as supporting electrolyte. Solutions were purged of oxygen by outgassing with prepurified nitrogen prior to electrolysis. AQI was prepared according to the method of Goldstein².

RESULTS AND DISCUSSION

The 'dark' electrochemical behaviour of AQH and AQI was investigated initially in the medium specified, showing, in each case, one electron reversible reductions to the corresponding radical anions AQH⁻ (E° = 0.900 V) and AQI⁻ (E° = 0.826 V). In-situ