

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:

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

donde i,j,k representan a especies iónicas y R a zwitteriones. Los demás símbolos tienen el significado habitual [8]. A partir de la ecuación (1b) y aplicando las correspondientes relaciones termodinámicas, se obtiene la expresión correspondiente a los coeficientes de actividad del electrólito en la mezcla [7]:

$$\ln (\gamma_{\pm} / \gamma_{\pm}^0) = \chi_{12} m_0 + \chi'_{12} m m_0 + \zeta_{112} m m_0 \quad (2)$$

donde m es la concentración de electrólito y m₀ la de aminoácido, siendo:

$$\chi_{12} = \lambda_{+0} + \lambda_{-0} \quad (3a)$$

$$\zeta_{112} = 3 \cdot (\mu_{+0} + \mu_{-0} + 2 \mu_{+0}^{\oplus}) \quad (3b)$$

$$\chi'_{12} = \partial \chi_{12} / \partial I \quad (3c)$$

La dependencia de χ_{12} con la fuerza iónica tiene la forma [9]:

$$\chi_{12} = \chi_{12}^{(0)} + \chi_{12}^{(1)} \cdot h \quad (4)$$

donde [7,9]:

$$h = (2/\tau^2 I) \cdot [1 - (1 + \tau \sqrt{I}) \cdot \exp(-\tau \sqrt{I})] \quad (5)$$

donde τ es un parámetro ajustable.

Con el fin de obtener la relación del parámetro χ_{12} con la concentración de aminoácido, se ha realizado el ajuste de los datos correspondientes a la mezcla NaCl+ α -DL-amino-n-butírico, para cada concentración de aminoácido, a las ecuaciones (2), (4) y (5). Los valores encontrados se dan en la Tabla 1, y se han representado frente a los correspondientes de m₀ en la Figura I. Como puede apreciarse, se observa que las variaciones de $\chi_{12}^{(0)}$ y $\chi_{12}^{(1)}$ con m₀ son lineales, dentro de la incertidumbre experimental; es decir, que las dependencias de $\chi_{12}^{(0)}$ y $\chi_{12}^{(1)}$ se pueden expresar como:

$$\chi_{12}^{(0)} = \chi_{12}^{(0,0)} + \chi_{12}^{(0,1)} m_0 \quad (6a)$$

$$\chi_{12}^{(1)} = \chi_{12}^{(1,0)} + \chi_{12}^{(1,1)} m_0 \quad (6b)$$

Tabla 1. Valores de $\chi_{12}^{(0)}$ y $\chi_{12}^{(1)}$ para cada concentración constante de aminoácido.

m ₀	$\chi_{12}^{(0)}$	$\chi_{12}^{(1)}$
0.1	0.0556 ± 0.0144	-0.2004 ± 0.0331
0.5	0.0550 ± 0.0023	-0.1726 ± 0.0056
1.0	0.0537 ± 0.0007	-0.1538 ± 0.0022
1.5	0.0499 ± 0.0008	-0.1335 ± 0.0021
$\langle \sigma \rangle = 0.14$ mV		$\tau = 2$

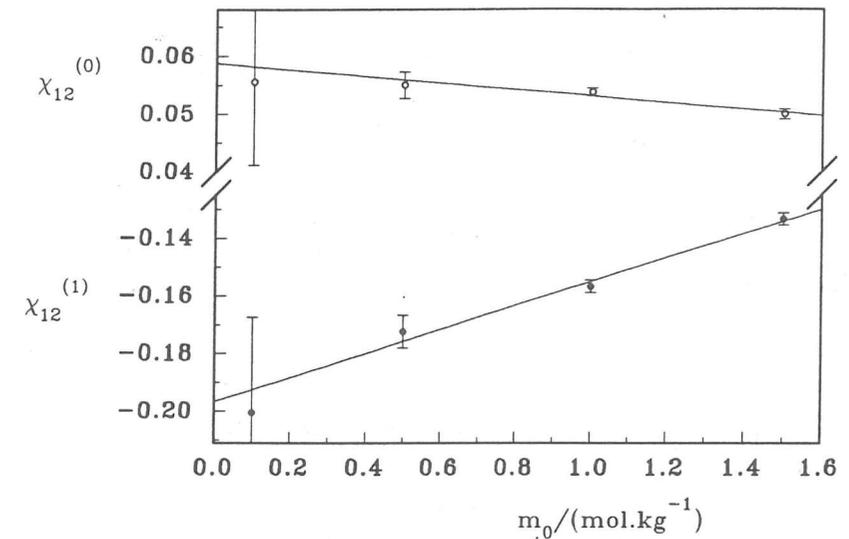


Figura I. Dependencia de $\chi_{12}^{(0)}$ y $\chi_{12}^{(1)}$ con m₀

Estas relaciones lineales indican una clara influencia del medio que, en función de la concentración de aminoácido presente, altera su constante dieléctrica, hecho que ya fue observado por Scatchard y Prentiss [10]. Estas ecuaciones (2), (4), (5) y (6a,b) se han aplicado a las mezclas NaCl+Glicina+agua [6] y NaCl+ α -DL-amino-n-butírico+agua [7]. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2, habiéndose encontrado un valor óptimo para τ de 1.50 [7]. Como se observa en dicha tabla, estas ecuaciones

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	Δm /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. Δm : 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).

ANALISIS 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