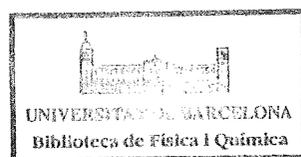


EL MODELO CUASICRISTALINO DE BAHE:
PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE LAS DISOLUCIONES
ACUOSAS DE LOS HALUROS ALCALINOS

Tesis para aspirar al grado de Doctor en Ciencias
Físicas

Doctorando: Juan Luis Gómez Estévez
Director: Prof. José M^a Vidal Llenas

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



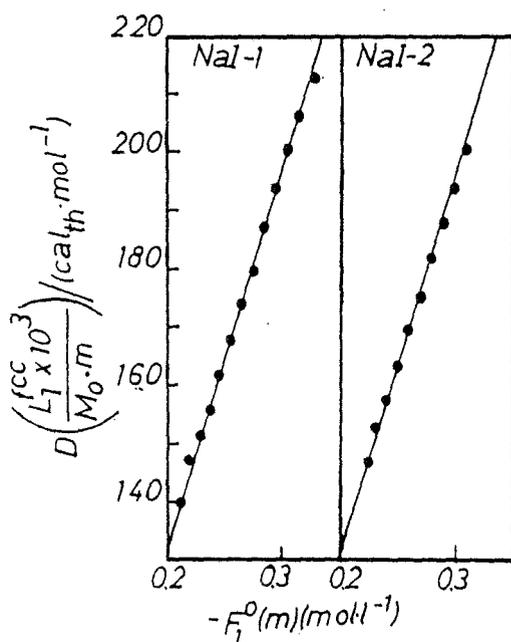


Fig. 5.26

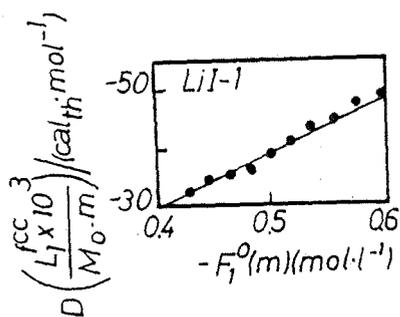


Fig. 5.27

Fig. 5.26.- Representación gráfica de los resultados del estudio de (NaI, 25°C, fcc) según el modelo de Bahe. (•) datos de la referencia (5), series NaI-1 y NaI-2; (—) rectas ajustadas según la ecuación 5.6.3.6 del texto.

Fig. 5.27.- Representación gráfica de los resultados del tratamiento de ΔH_{dil}^{def} (LiI, 25°C, fcc) según el modelo de Bahe. (•) datos de la referencia (5), serie Li-1; (—) recta ajustada, según la ecuación 5.6.3.6. del texto.

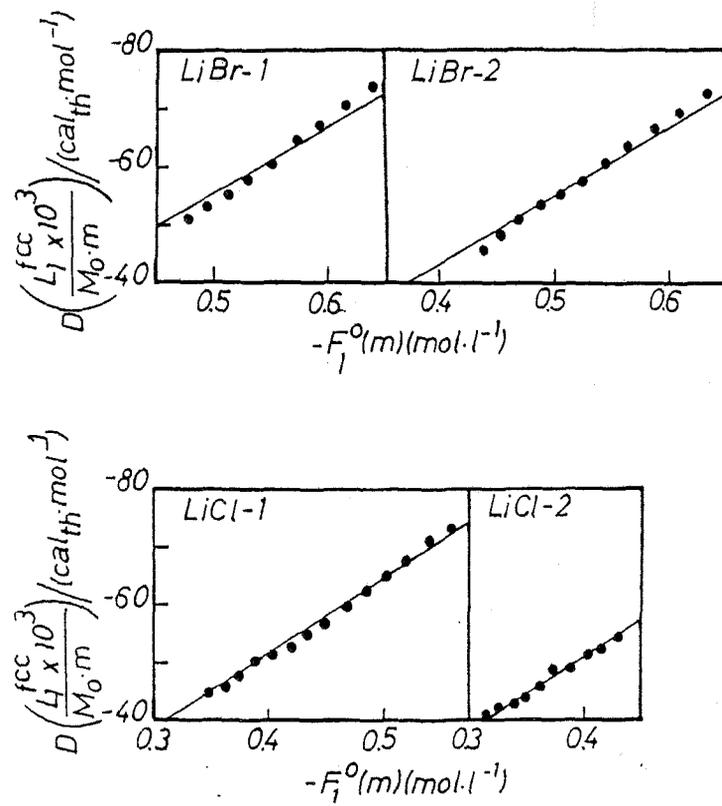


Fig. 5.28.- Representación gráfica de los resultados del estudio de (LiCl, LiBr, 25°C, fcc) según el modelo de Bahe. (•) datos de la referencia (5), series LiCl-1, LiCl-2, LiBr-1 y LiBr-2; (—) rectas ajustadas según la ecuación 5.6.3.6 del texto.

con:

$$D(\Delta \bar{H}_{dil}) = \Delta \bar{H}_{dil}(m_i \rightarrow m_f) - \sum_{j=0}^{\infty} A_j^L (m_f^{j+1/3} - m_i^{j+1/3}) + \nu RT^2 B \Delta F_2(m) \quad (5.6.4.4)$$

La representación de $D(\Delta \bar{H}_{dil})$ en función de $\Delta F_1(m)$ debe ser necesariamente una recta que pasa por el origen ($m_i = m_f, \Delta \bar{H}_{dil} = 0$) y con pendiente $-R_T(\partial B/\partial T)$.

En el análisis del modelo mediante la expresión (5.6.4.3) debemos utilizar datos experimentales que caigan fuera del dominio de la ley límite. En caso contrario, los valores de $\partial B/\partial T$ obtenidos no son significativos debido a la pequeñez de $D(\Delta \bar{H}_{dil})$ y a la dispersión experimental.

La utilización de $\Delta \bar{H}_{dil}$ soslaya la extrapolación a dilución infinita por trabajar, con diferencias de $L_\phi, \Delta L_\phi$. Sin embargo plantea el problema de la determinación cuidadosa y precisa del intervalo de validez del modelo. Así por ejemplo, si llamamos m^{sup} al límite superior de validez del modelo y se tiene un conjunto de medidas experimentales tales que $m_i \geq m^{sup}$ y $m_f \leq m^{sup}$ tendremos discrepancias en el comportamiento lineal pero será difícil precisar m^{sup} . Por otra parte podemos tener valores de $\Delta F_1(m)$ muy parecidos aunque correspondan a intervalos (m_i, m_f) diferentes (véase la figura 5.29). En este aspecto la utilización de otros tipos de medidas experimentales en paralelo permite afinar la precisión de los resultados.

Como ejemplo del tratamiento de $\Delta \bar{H}_{dil}$ por medio de la relación (5.6.4.3) se muestran en las figuras 5.29 a la 5.32 algunos resultados para las disoluciones acuosas de LiCl, NaBr, RbI, RbBr, RbCl y CsI a 25°C considerando una estructura tipo fcc.

Finalmente, es de gran ayuda, utilizar complementariamente a $\Delta \bar{H}_{dil}$, los valores de L_ϕ tabulados obtenidos a partir de $\Delta \bar{H}_{dil}(exp.)$ del mismo autor. Para ello se procede en forma análoga al caso anterior definiendo $D(L_\phi)$ como:

$$D(L_\phi) = L_\phi(m) - \sum_{j=0}^{\infty} A_j^L m^{j+1/3} + \nu RT^2 B F_2(m) \quad (5.6.4.5)$$

y se verifica:

$$D(L_\phi) = -\nu RT^2 \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right) F_1(m) \quad (5.6.4.6)$$

En las figuras 5.33 a la 5.36 se muestran algunos de los resultados logrados con este tipo de tratamiento para el LiCl, NaF, RbF, CsF, RbI, RbBr, RbCl y CsI a 25°C. Como puede observarse se tienen rectas de la forma:

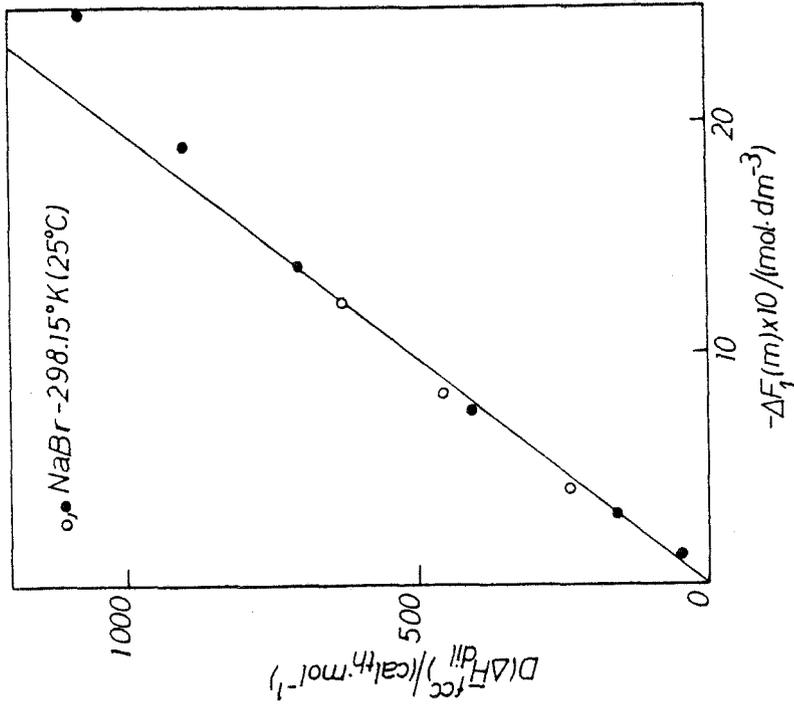


Fig. 5.30.- Representación gráfica de los resultados del tratamiento de ΔH_{dil}^{fcc} (NaBr, 25°C, fcc) según el modelo de Bahe (o) datos de la referencia (4); (•) de la referencia (15); (—) recta ajustada según la ecuación 5.6.4.3 del texto.

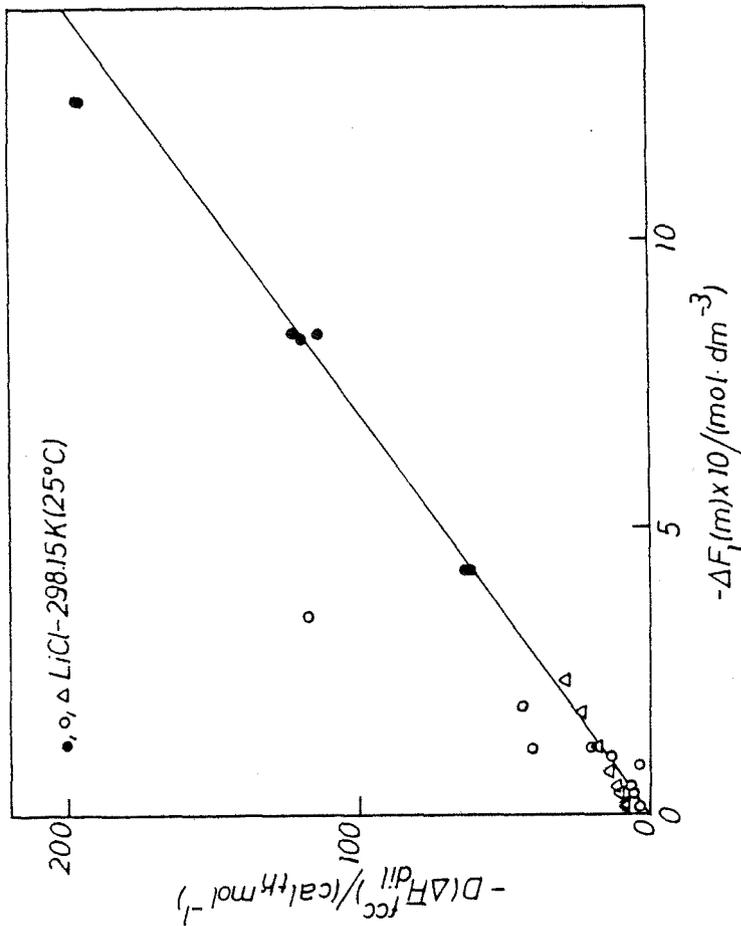


Fig. 5.29.- Representación gráfica de los resultados del tratamiento de ΔH_{dil}^{fcc} (LiCl, 25°C, fcc) según el modelo de Bahe. (o) datos de la referencia (3); (•) de la referencia (4); (Δ) de la referencia (6); (—) recta ajustada según la ecuación 5.6.4.3 del texto.

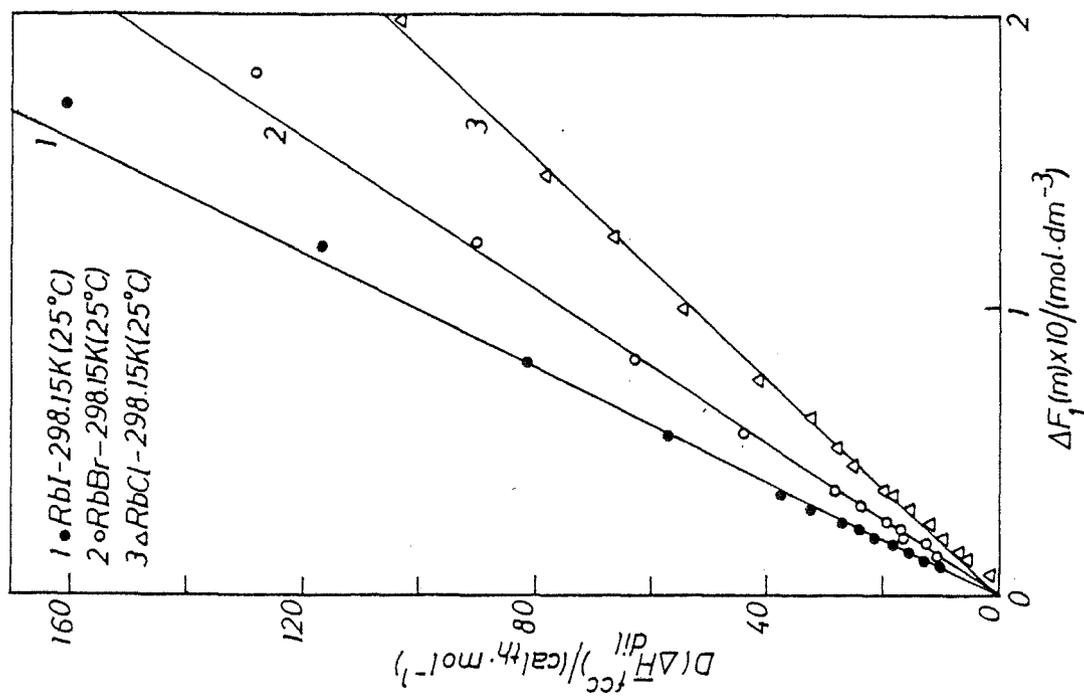


Fig. 5.31.- Representación gráfica de los resultados del tratamiento de ΔH_{dil}^{fcc} (RbCl, RbBr, RbI, 25°C, fcc) según el modelo de Bahe. Todos los datos experimentales son de la referencia (6); (—) rectas ajustadas según la ecuación 5.6.4.3 del texto.

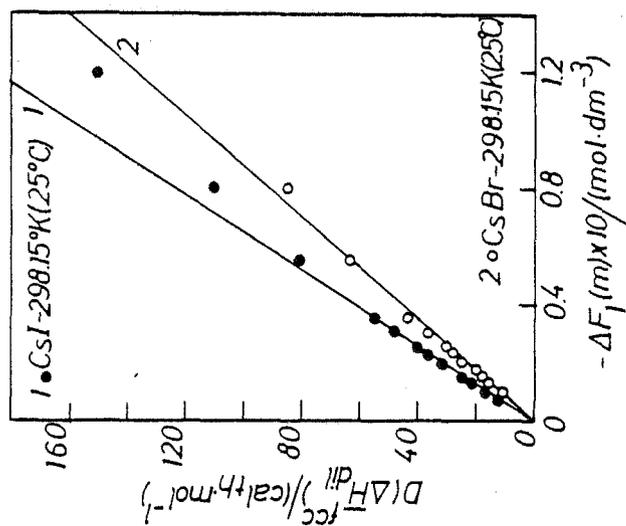


Fig. 5.32.- Representación gráfica de los resultados del tratamiento de ΔH_{dil}^{fcc} (CsBr, CsI, 25°C, fcc) según el modelo de Bahe. Todos los datos experimentales son de la referencia (6); (—) rectas ajustadas según la ecuación 5.6.4.3. del texto.

$$D(L_\phi) = \alpha + \beta F_1(m) \quad (5.6.4.7)$$

donde α tiene el mismo significado que σ en $\ln \gamma_{\pm}$ y β puede identificarse con $-\nu RT^2(\partial B/\partial T)$ ya que $\Delta D(L_\phi) = \beta \Delta F_1(m) = D(\Delta \bar{H}_{dil})$. Este tipo de comportamiento se verifica claramente, por ejemplo, en las figuras 5.35 y 5.36 donde el valor de α es muy pequeño y no afecta prácticamente al valor de $-R_T(\partial B/\partial T)$ conseguido de esta forma y el obtenido a través de $\Delta \bar{H}_{dil}$. Sin embargo, en las figuras 5.33 y 5.34 se aprecia claramente una curvatura de los puntos experimentales para $F_1(m)$ bajos (m pequeños). Esto está relacionado con el tipo de extrapolación realizado para hallar L_ϕ , aunque los datos mostrados en las figuras 5.35 y 5.36 también estaban afectados de este problema. Si observamos las figuras que muestran el comportamiento límite de $\Delta \bar{H}_{dil}$, podemos ver que cuando ningún modelo (Debye-Hückel o Bahe) se ajustaba a la experiencia en forma muy precisa, aparece la correspondiente curvatura en la representación de $D(L_\phi)$. El análisis en un futuro de L_ϕ mediante los modelos de dos estructuras permitirá ahondar en este aspecto. Sin embargo, al efecto de la extrapolación también debe tenerse en cuenta como se muestra en la figura 5.33 para el LiCl a 25°C. En ella se indican por 1 y 2 dos conjuntos de valores, de L_ϕ de diferentes autores que han utilizado un método de extrapolación diferente. Como puede verse aunque $\beta_1 \approx \beta_2$ los valores no coinciden para L_ϕ . Estos problemas se acentúan con la temperatura como veremos más adelante al discutir los resultados para el NaCl a temperaturas $\geq 60^\circ\text{C}$.

A pesar de todo lo anterior, el tratamiento conjunto de $\Delta \bar{H}_{dil}$ y L_ϕ permite precisar tanto los valores de $-R_T(\partial B/\partial T)$ así como el rango de validez del modelo.

5.7.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE LOS HALUROS ALCALINOS A 25°C

Para la disolución de los resultados que se obtienen con las medidas experimentales relacionadas en forma directa con la entalpía, es necesario comentar el método de análisis empleado. Para un soluto dado se agrupan las medidas experimentales existentes ($\Delta \bar{H}_s$, $\Delta \bar{H}_{dil}$, etc) y se tratan cada una según los métodos expuestos en el apartado anterior (5.6). Si el número de puntos experimentales es suficiente, se analiza cada referencia por separado. En caso contrario se agrupan los datos fraccionarios y se estudian conjuntamente.

Como resultado se obtienen las pendientes, $-R_T(\partial B/\partial T)$ con el error asociado al ajuste. También cuando se tratan $\Delta \bar{H}_s$, $\Delta \bar{H}_s^{df}$, se obtiene $\Delta \bar{H}_s$ con su respectivo error. Es necesario comentar que, en todo este proceso, antes del ajuste final, un cierto número de puntos experimentales son rechazados. Esto es debido a su mala calidad experimental (dispersión excesiva, discrepancias entre diferentes autores, etc.) o a que escapan al dominio de validez del modelo de Bahe. Así el número de puntos finalmente empleados para la determinación de $-R_T(\partial B/\partial T)$, N , es siempre menor o igual

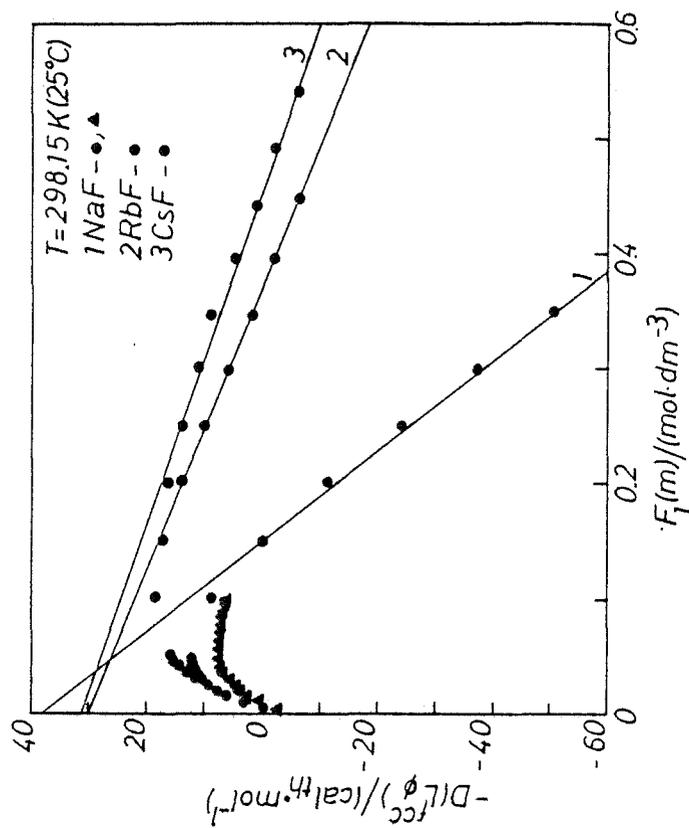


Fig. 5.34.- Representación gráfica de los resultados del estudio de $L\phi$ (NaF, RbF, CsF, 25°C, fcc) según el modelo de Bahe. (●) datos de la referencia (6); (▲) de la referencia (13); (—) rectas ajustadas según la ecuación 5.6.4.7 (5.6.4.6) del texto.

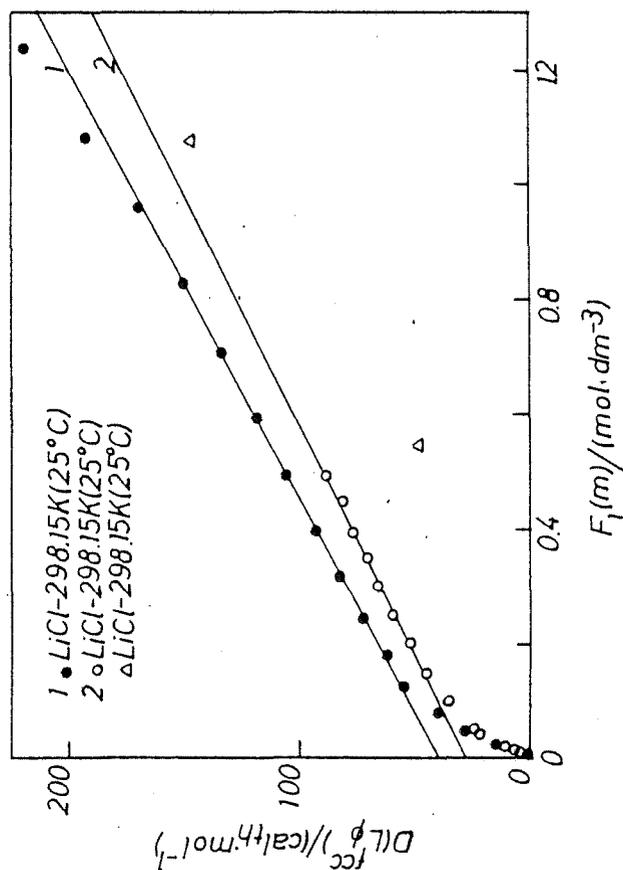


Fig. 5.33.- Representación gráfica de los resultados del tratamiento de $L\phi$ (LiCl, 25°C, fcc) según el modelo de Bahe. (△) datos de la referencia (1); (●) de la referencia (3); (○) de la referencia (6); (—) rectas ajustadas según la ecuación 5.6.4.7 (5.6.4.6) del texto.

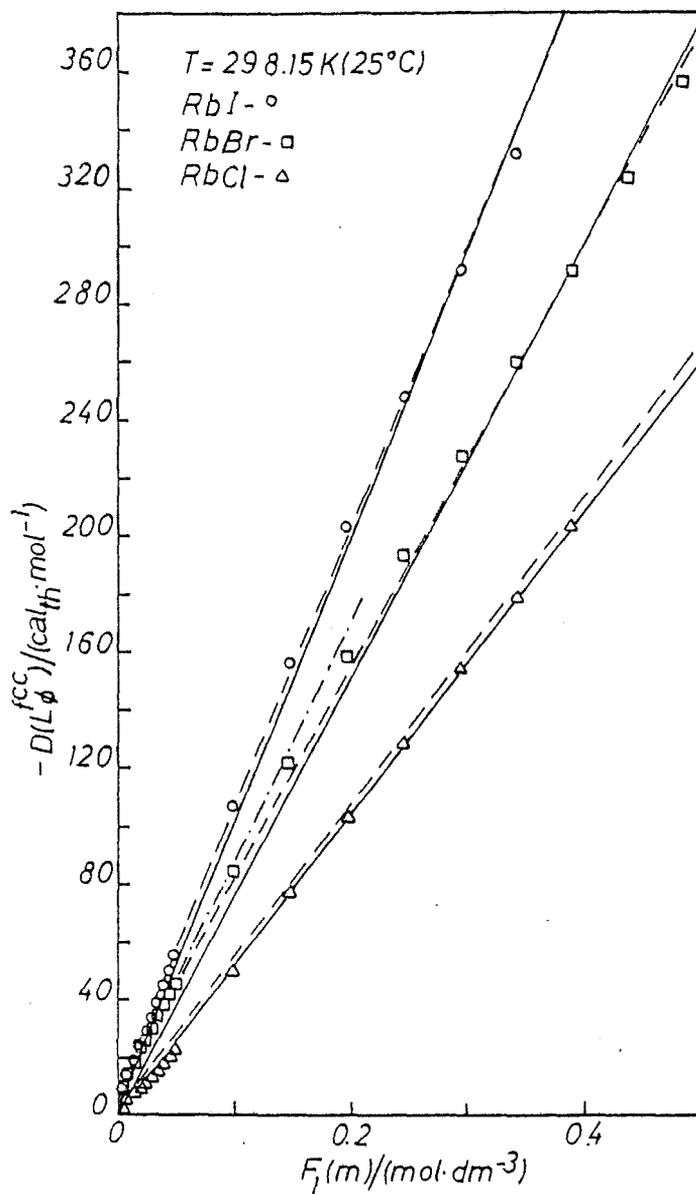


Fig. 5.35.- Representación gráfica de los resultados del tratamiento de L_ϕ (RbCl, RbBr, RbI, 25°C , fcc) según el modelo de Bahe. Todos los datos son de la referencia (6); (—) rectas ajustadas según la ecuación 5.6.4.7 (5.6.4.6) del texto.

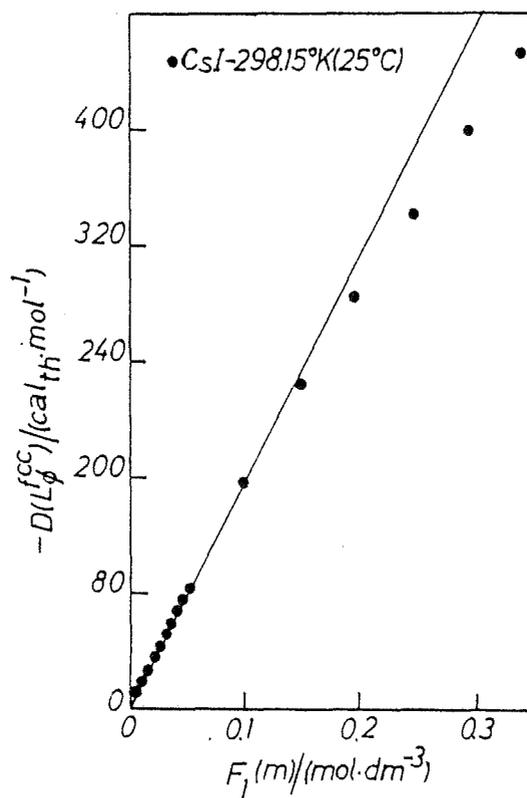


Fig. 5.36.- Representación gráfica de los resultados del tratamiento de L_ϕ (CsI, 25°C, fcc) según el modelo de Bahe los datos (•) son de la referencia (6).

que el número total de puntos inicialmente considerados (N_T , véanse las tablas V7 y V8).

En las tablas V7 y V8 se resumen los resultados finales del análisis del modelo de Bahe mediante la entalpía de la disolución para los haluros alcalinos a 25°C. Los valores numéricos de $- \nu RT^2 (\partial B / \partial T)$ que allí se dan son generalmente la media de varios valores obtenidos con el ajuste de los datos experimentales de diferentes autores. El error se da como la desviación standard o la máxima diferencia respecto a la media. En el caso de que solo haya un valor se da el error de la pendiente que se obtiene en el ajuste. Por todo lo anterior, debe considerarse el error como una estima, ya que nuevos datos experimentales puede variarlo así como el de la pendiente. Puede realizarse un razonamiento análogo con los valores de $\Delta \bar{H}_S^0$. Sin embargo, en este caso, los errores son sólo los del ajuste y no se han utilizado todas las medidas existentes de $\Delta \bar{H}_S^0$. Esto es debido a que el interés principal es obtener $- R_T (\partial B / \partial T)$ y el dominio de validez del modelo. Muchas medidas de $\Delta \bar{H}_S^0$ se realizan a bajas concentraciones y la determinación de la pendiente es difícil ya que se verifica $\Delta \bar{H}_S^0 \gg L_\phi(m)$. En realidad los errores asociados a $\Delta \bar{H}_S^0$ serían mayores que los que aparecen en las tablas V7 y V8.

La calidad de los ajustes realizados es muy satisfactoria para este tipo de medidas experimentales. Los coeficientes de regresión son siempre mayores que .99. Las desviaciones standard del ajuste, σ , son generalmente menores de $10 \text{ cal}_{th} \cdot \text{mol}^{-1}$ con excepción de las medidas de $\Delta \bar{H}_S^0$. Estas, a causa del gran valor que tiene generalmente $\Delta \bar{H}_S^0$, aumentan en un factor dos como máximo. Todo lo anterior nos indica que el modelo de Bahe se ajusta a la experiencia dentro de su dominio de validez en forma excelente. Hay que tener en cuenta que solo considera un parámetro ajustable, $\partial B / \partial T$, así como la natural dispersión de los resultados experimentales tanto en calidad como en cantidad.

Tal como se observa, el dominio de validez del modelo se reduce en forma notable frente al que se obtiene mediante $\ln \gamma_{\pm}$, por ejemplo. Esto nos confirma lo que habíamos adelantado acerca de la mayor sensibilidad de la entalpía frente a las interacciones y estructuras supuestas (modelo) en la disolución. A pesar de todo el dominio de validez es aún bastante amplio. Esto nos indica que este tipo de modelo tiene posibilidades en la descripción de las propiedades termodinámicas de las disoluciones de electrolitos. Sobre todo si son convenientemente mejorados (modelos de "Dos estructuras" a bajas concentraciones, introducción dependencia $B=B(m)$ mediante las interacciones de los iones en el rango concentrado, etc.).

Los valores de $(\partial B / \partial T)$, que nos miden la influencia de la temperatura sobre las interacciones asociadas a la existencia de un gradiente de constante dieléctrica en las cercanías del ión, son positivos (a 25°C) para todos los haluros alcalinos con excepción de los de Litio que son negativos. También se observa que para un catión dado, $\partial B / \partial T$ aumenta a medida que lo hace el tamaño del anión (F^- , Cl^- , Br^- , I^-). Por otra parte, es de señalar la gran diferencia que existe entre los valores de $\partial B / \partial T$ obtenidos para los fluoruros frente, al resto de los haluros alcalinos. Este hecho nos indica el caracter peculiar del anión F^- . Para el CsCl vuelven a aparecer dos valores de $\partial B / \partial T$ en rangos de concentración diferentes, en forma análoga a lo que ocurría con el coeficiente B obtenido me-

Soluto	N ^(a)	$(b) \rightarrow RT^2(\partial B/\partial T)$	$(\partial B/\partial T) \times 10^4 (b)$	ΔH_s° (c)	r (d)	σ (e)	m_{\min} (f)	m_{\max} (f)
LiCl	72	132 \pm 7	- 3.7 \pm .2	- 8826 \pm 4	.9961-.9999	\leq 3.4	.13	2.0
LiBr	58	115 \pm 7	- 3.3 \pm .2	-11711 \pm 3	.9892-.9997	\leq 5.4	.2	2.0
LiI	10	80 \pm 2	- 2.3 \pm .1	--	.9995	1.3	.9	1.3
NaF	5	-255 \pm 6	7.2 \pm .2	--	.9993	.09	.3	.7
NaCl	260	-505 \pm 15	14.3 \pm .4	933 \pm 2	.998	\leq 3.5	.09	\sim 1.5
NaBr	36	-557 \pm 6	15.8 \pm .2	- 136 \pm 3	.9992-.9999	\leq 8.7	.03	2.2
NaI	45	-642 \pm 14	18.2 \pm .4	- 1788 \pm 11	.9906-.9999	\leq 1.3	.1	1.7
KF	12	- 85 \pm 5	2.4 \pm .1	- 4223 \pm 2	.9797-.9992	\leq 4.7	.06	3.3
KCl	107	-463 \pm 15	13.1 \pm .4	4119 \pm 2	.9973-.9997	\leq 14.8	.006	2.2
KBr	32	-505 \pm 66	14. \pm 2	4734 \pm 4	.9943-.9997	\leq 17.5	.008	2.2
KI	24	-679 \pm 10	19.2 \pm .3	4822 \pm 5	.9977	17.6	.006	2.5

Tabla V.7.- Resultados globales obtenidos mediante el modelo de Bahe con los datos experimentales relacionados con la entalpía a 25°C. Para todos los haluros alcalinos se ha utilizado una estructura fcc. a) N, número de puntos ajustados para obtener $-R_T(\partial B/\partial T)$. Se tiene $N \leq N(\text{total})$, donde N(total) es el número total de puntos empleados en el estudio del modelo de Bahe. b) En calth.mol⁻²dm³. c) En calth.mol⁻¹. d) |r|, coeficiente de regresión en valor absoluto. e) σ , desviación standard del ajuste en calth.mol⁻¹. f) m_{\min} , m_{\max} en mol.kg⁻¹, es el rango estimado de molaridades donde se verifica la relación (5.5.24) y las derivadas de ella.

Soluto	N(a)	$-\nu RT^2(\partial B/\partial T)^{(b)}$	$(\partial B/\partial T) \times 10^4 (b)$	$\Delta \overline{H}_S^0 (c)$	$ r (d)$	$\sigma (e)$	$m_{\min}^{(f)}$	$m_{\max}^{(f)}$
RbF	10	- 81+ 2	2.29+ .06	--	.9992-.9999	$\lesssim .38$.3	.9
RbCl	48	- 528+ 5	14.9 + .1	4082+6	.9994-.9999	$\lesssim 1.8$.04	.8
RbBr	32	- 770+ 11	21.8 + .3	--	.9993-.9999	$\lesssim 1.5$.02	.5
RbI	29	-1006+ 27	28.5 + .8	--	.9993-.9998	$\lesssim 5.6$.01	$\lesssim .7$
CsF	9	- 69+ 2	1.95+ .06	--	.9987	.4	.5	1.0
CsCl	11	- 770+ 3	21.79+ .06	--	.9999	.23	.02	.16
CsCl	10	- 565+ 7	16.0 + .2	--	.9993	22.2	.23	$\lesssim 3.0$
CsBr	36	-1076+100	31. +3	6207+15	.9980-.9991	$\lesssim 14.$.02	$\lesssim 1.0$
CsI	27	-1503+ 88	43. +3	--	.9981-.9997	$\lesssim 13.$.01	.7

Tabla V.8.- Continuación de la tabla V.7 para los haluros de Rb y Cs. el significado de los diferentes términos es el mismo que el de la tabla anterior.

diante el potencial químico. Sin embargo, para el CsBr no obtenemos este tipo de comportamiento en $\partial B/\partial T$. Para el estudio más exhaustivo de las disoluciones acuosas de las sales de Rubidio y Cesio son necesarias más medidas experimentales. De esta forma, se podría estudiar mejor el comportamiento "anómalo" que se observa mediante $\ln \gamma_{\pm}$.

Resulta interesante comparar los resultados aquí obtenidos en los de Bahe (1972b) calculados a través de L_2 según se explicó en el apartado 5.2. En la tabla V.9 pueden verse los valores de $-\sqrt{RT^2} (\partial B/\partial T)$ obtenidos por Bahe y los correspondientes de este trabajo. Como se observa, los $-\sqrt{RT^2} (\partial B/\partial T)$ coinciden en orden de magnitud y las diferencias están asociadas tanto al diferente método de tratamiento, tipo de datos experimentales empleados y rango de concentraciones de los mismos.

Por otra parte, también debe analizarse el efecto del tipo de extrapolación a dilución infinita de los resultados experimentales de $\Delta \bar{H}_S$. En la tabla V.10 se comparan los valores de $\Delta \bar{H}_S^0$ obtenidos en este trabajo mediante el modelo de Bahe con los de Parker (1965) y Mishchenko, Poltorasky (1968), obtenidos generalmente por extrapolación de $\Delta \bar{H}_S(m)$ a $m=0$ con la ayuda de las diversas formas de la teoría de Debye-Hückel. Como se puede ver, con la excepción del NaBr, las diferencias son siempre $\lesssim 1\%$, es decir caen dentro del error experimental existente en este tipo de medidas. Esta concordancia, es debida en parte, al gran valor de $\Delta \bar{H}_S^0$ frente a la variación de $L_\phi(m)$ a bajas molalidades. Cuando se analiza $L_\phi(m)$ por separado aparecen efectos a bajas concentraciones asociados al tipo de extrapolación y a la posible validez del modelo de Bahe para concentraciones tan pequeñas (véase los apartados 5.3 y 5.6.4). Sin embargo para poder afinar mejor las conclusiones anteriores, debe continuarse el estudio de $\Delta \bar{H}_S$ y su extrapolación a $m=0$, mediante el modelo de Bahe y la teoría de Debye-Hückel a diferentes temperaturas, disolventes y solutos.

Como resumen, podemos señalar dos aspectos importantes. En primer lugar, la disminución del dominio de validez del modelo frente al que se obtenía mediante el potencial químico, tanto a bajas ($m \sim 0$) como altas concentraciones. En segundo lugar, el efecto del tipo de soluto (para un disolvente dado, en nuestro caso agua y una temperatura fija, 25°C) sobre el dominio de validez del modelo y por lo tanto sobre las hipótesis que se realizaron para obtenerlo. Esto nos indica que debemos introducir más información de tipo microscópico para extender su campo de aplicación.

5.8.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE NaCl Y KCl EN FUNCION DE LA TEMPERATURA (0-100°C)

Siguiendo el método comentado en los apartados 5.6 y 5.7 se ha estudiado el efecto de la temperatura sobre las entalpías de disolución y dilución con el modelo de Bahe para el NaCl y KCl. Así mientras que en el apartado 5.7 se mantenía la temperatura fija (25°C) y se analizaba el efecto del tipo de soluto aquí, se consideran los dos solutos más estudiados y se varía la temperatura. De esta forma podremos completar los resultados obtenidos en 5.4 a bajas concentraciones.

En primer lugar, analizaremos los resultados para el NaCl. En las figuras que van de la 5.37 a la 5.49 pueden verse bastantes de los re-

Soluto	$-\nu RT^2(\partial B/\partial T)$ (Bahe)	$-\nu RT^2(\partial B/\partial T)$ (Este trabajo)
LiCl	141.0	132 \pm 7
LiBr	168.5	115 \pm 7
NaCl	-528.5	-505 \pm 15
NaBr	-515.7	-557 \pm 6
KF	-119.1	- 85 \pm 5
KCl	-518.8	-463 \pm 15
KBr	-621.0	-505 \pm 66

Tabla V.9.- Comparación de los valores de $-R_T(\partial B/\partial T)$ obtenidos en este trabajo a 25°C con los dados por Bahe para las disoluciones acuosas de varios haluros alcalinos (estructura fcc).

Soluto	$\Delta \bar{H}_S^\circ$ (1)	$\Delta \bar{H}_S^\circ$ (2)	(3)
LiCl	- 8850 \pm 50	-8826 \pm 4	.27
LiBr	-11670 \pm 50	-11711 \pm 3	.35
NaCl	928 \pm 5	933 \pm 2	.54
NaBr	- 144 \pm 15	- 136 \pm 3	5.56
NaI	- 1800 \pm 20	- 1788 \pm 11	.67
KF	- 4238 \pm 40	- 4223 \pm 2	.35
KCl	4115 \pm 10	4119 \pm 2	.10
KBr	4750 \pm 20	4734 \pm 4	.34
KI	4860 \pm 30	4822 \pm 5	.78
RbCl	4130 \pm 75	4082 \pm 6	1.16
CsBr	6210 \pm 100	6207 \pm 15	.05

Tabla V.10.- Comparación de los valores de $\Delta \bar{H}_S^\circ$ obtenidos extrapolando mediante el modelo de Bahe con los datos dados por Parkery Mishchenko & Polstoratsky para varios haluros alcalinos a 25°C. Se dan también las diferencias en % respecto a los valores de Parker. $\Delta \bar{H}_S^\circ$ en cal_{th} mol⁻¹.

(1)-Parker, 1965, Mishchenko y Poltoratsky, 1968

(2)-Este trabajo

(3)- $\frac{|\Delta \bar{H}_S^\circ(p) - \Delta \bar{H}_S^\circ|}{|\Delta \bar{H}_S^\circ(p)|} \times 100$

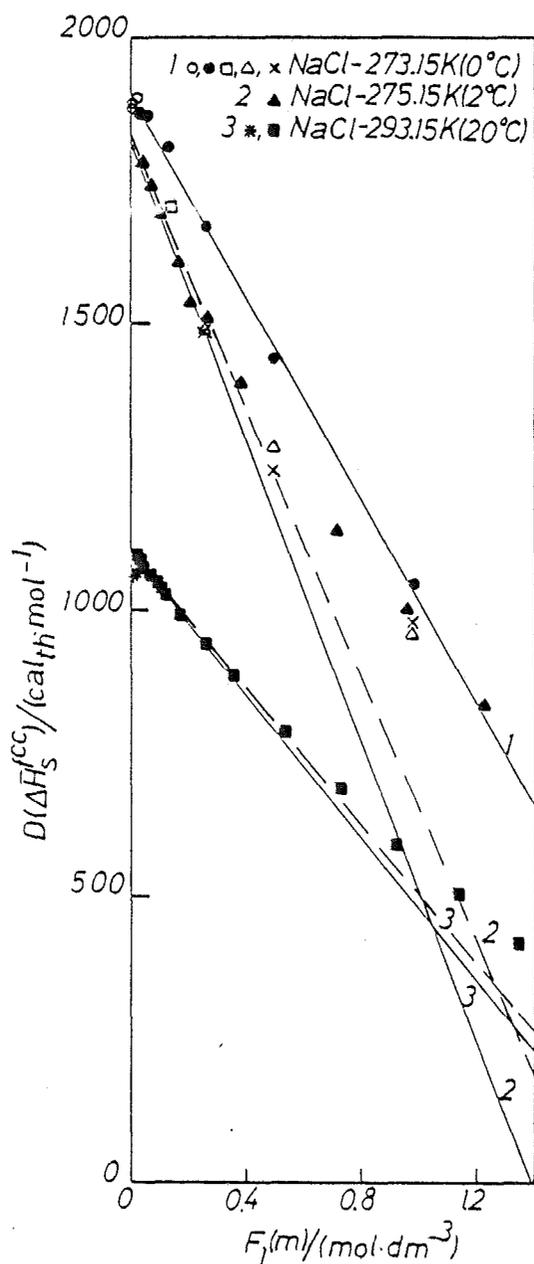


Fig. 5.37.- Representación gráfica de los resultados del tratamiento de $\Delta\bar{H}_S$ (NaCl, 0, 2 y 20°C, fcc) según el modelo de Bahe (●) datos tomados de la referencia (37); (x) datos de Winkelman citados en (37); (□) datos de Thomsen citados en (37); (Δ) datos de Stanb citados en (37); (o) datos de la referencia (39); (▲) datos de la referencia (41); (*) datos de la referencia (39); (■) datos de la referencia (47); (—; ---) rectas ajustadas según la ecuación 5.6.1.4 utilizando distintos números de puntos experimentales.

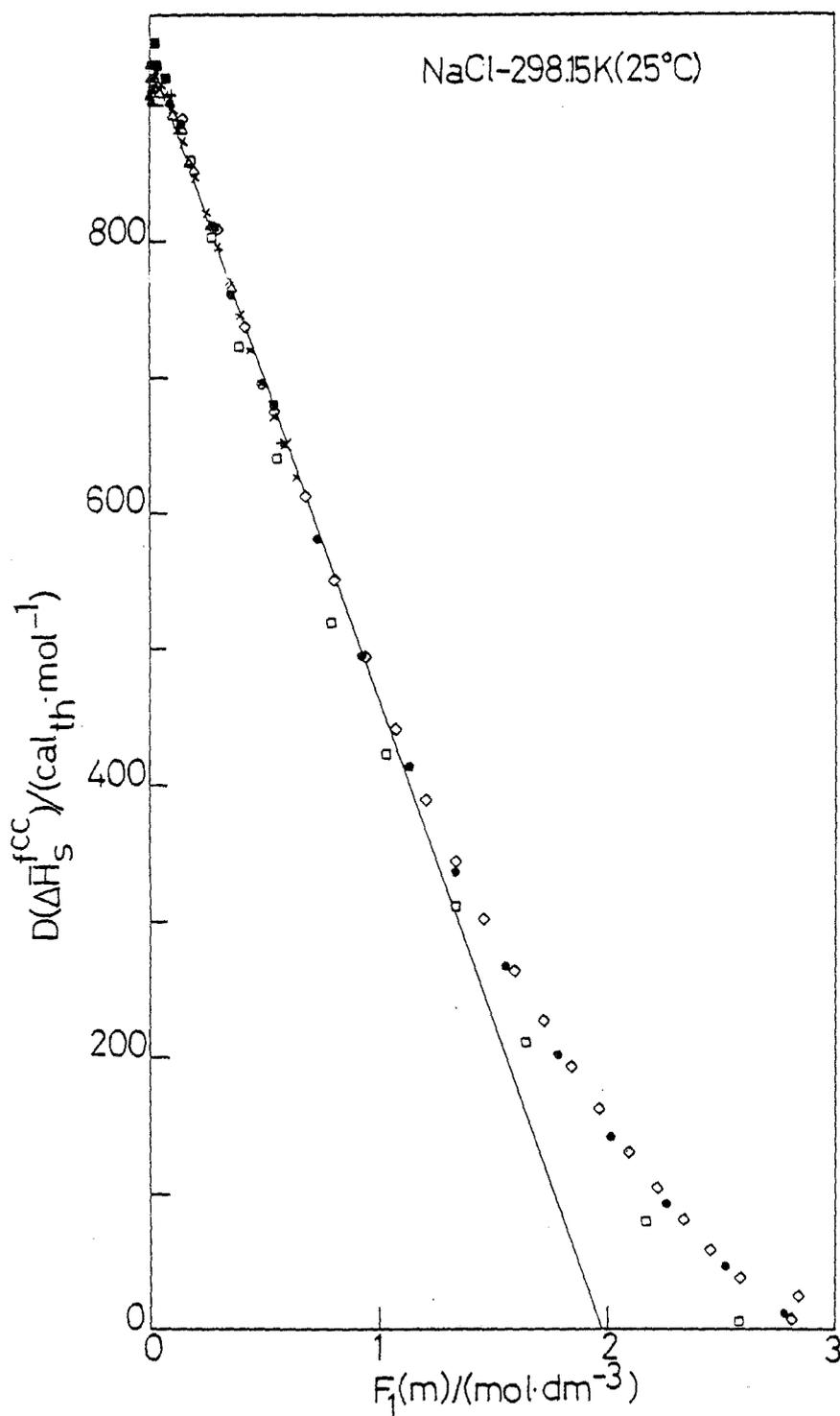


Fig. 5.38.- Representación gráfica de los resultados del tratamiento de ΔH_s (NaCl, 25°C, fcc) según el modelo de Bahe. (•) datos tomados de la referencia (47); (x) referencia (60); (Δ) referencia (61); (\square) referencia (59); (\blacktriangle) referencia (39); (\blacksquare) referencia (58); (+) referencia (24); (\circ) referencia (53); (\diamond) referencia (16); (—) recta ajustada según la ecuación 5.6.1.4 del texto.

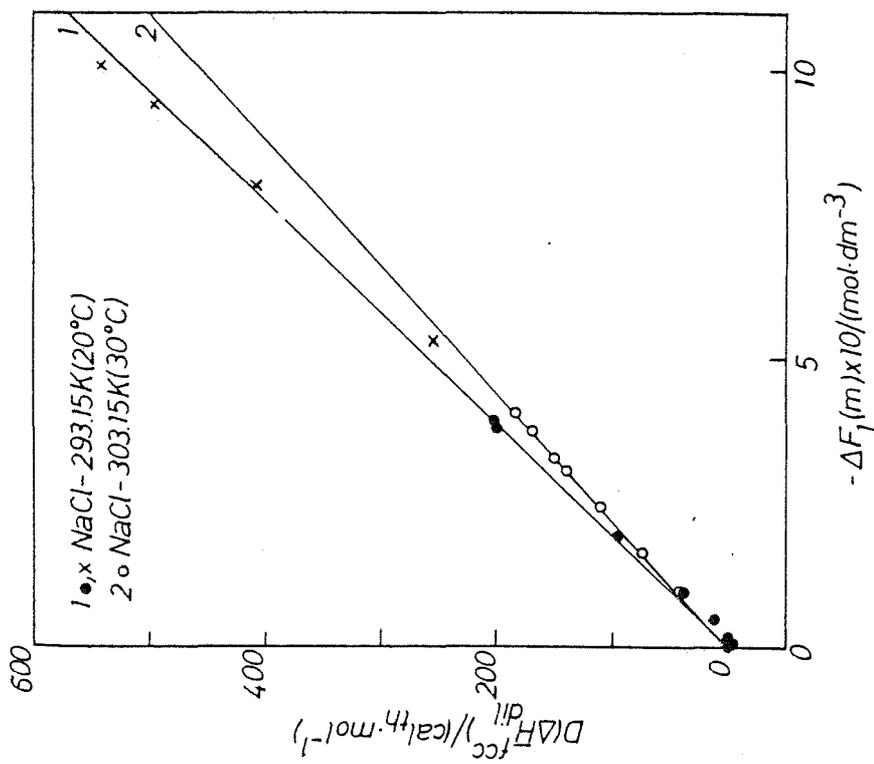


Fig. 5.39.- Representación gráfica de los resultados del tratamiento de ΔH_{dil}^{fcc} (NaCl, 20, 30°C, fcc) según el modelo de Bahe. (●) datos de la referencia (44); (x) referencia (45); (○) referencia (62); (—) rectas ajustadas según la ecuación 5.6.4.3 del texto.

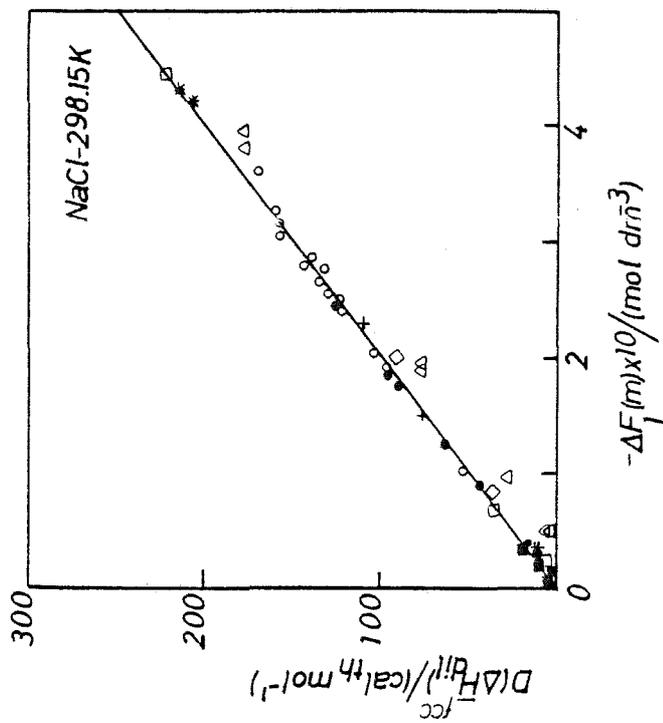


Fig. 5.40.- Representación gráfica de los resultados del tratamiento del ΔH_{dil}^{fcc} (NaCl, 25°C, fcc) según el modelo de Bahe. (●) datos de la referencia (6); (+) referencia (49) (Δ) referencia (44); (○) referencia (54); (□) referencia (53) (*) referencia (4); (◇) referencia (50); (■) referencia (36) (—) recta ajustada según la ecuación 5.6.4.3 del texto.

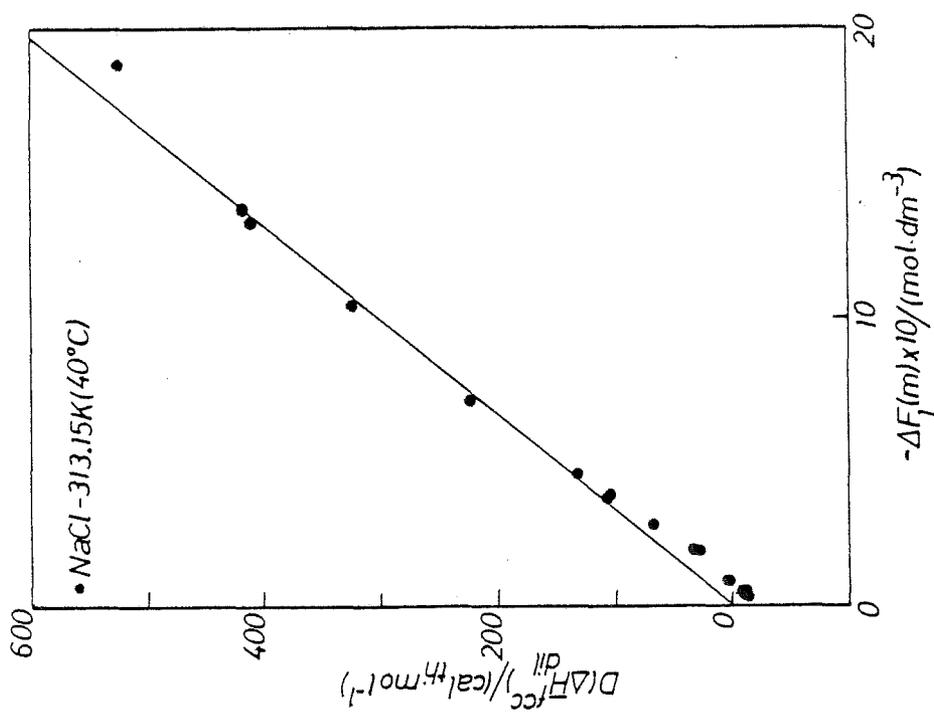


Fig. 5.41.- Representación gráfica de los resultados del tratamiento de ΔH_{dil}^{fcc} (NaCl, 40°C, fcc) según el modelo de Bahe. (●) datos de la referencia (63); (—) recta ajustada según la ecuación 5.6.4.3 del texto.

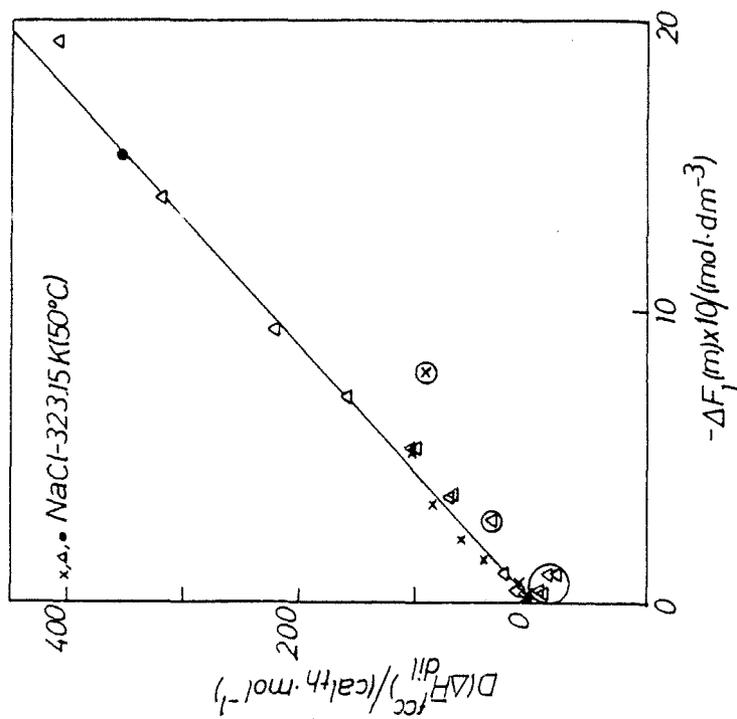


Fig. 5.42.- Representación gráfica de los resultados del tratamiento de ΔH_{dil}^{fcc} (NaCl, 50°C, fcc) según el modelo de Bahe. (●) datos de la referencia (42); (x) referencia (49) (Δ) referencia (63); (—) recta ajustada según la ecuación 5.6.4.3 del texto. Los puntos indicados por (⊗) y (⊙) no se han empleado en el ajuste.

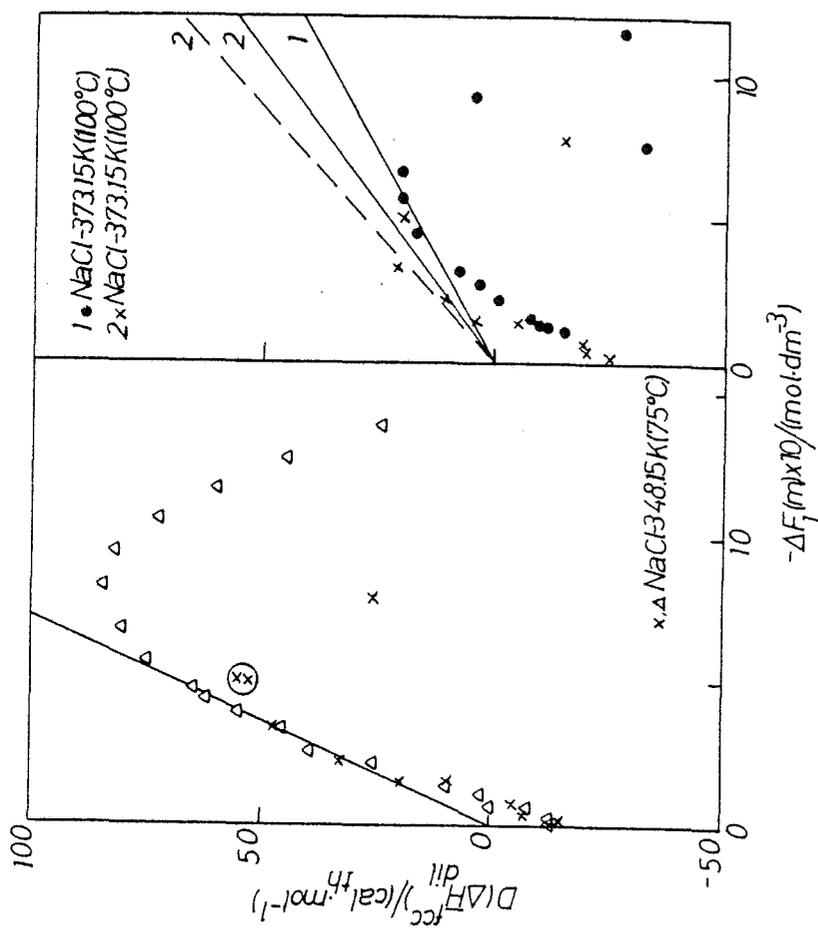


Fig. 5.44.- Representación gráfica de los resultados del tratamiento de ΔH_{dil}^{fcc} (NaCl, 75 y 100°C, fcc) según el modelo de Bahe. (x) datos de la referencia (49); (Δ) referencia (64); (•) referencia (64); (—, ---) rectas ajustadas según la ecuación 5.6.4.3 del texto para diferentes conjuntos de puntos experimentales.

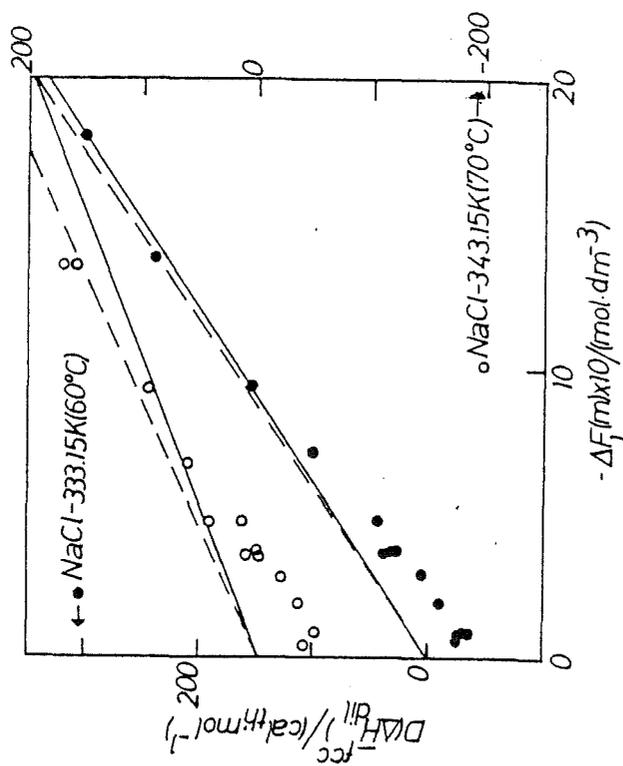


Fig. 5.43.- Representación gráfica de los resultados del tratamiento de ΔH_{dil}^{fcc} (NaCl, 60, 70°C, fcc) según el modelo de Bahe. (o, •) datos de la referencia (63); (—, ---) rectas ajustadas según la ecuación 5.6.4.3 utilizando distinto número de puntos experimentales.

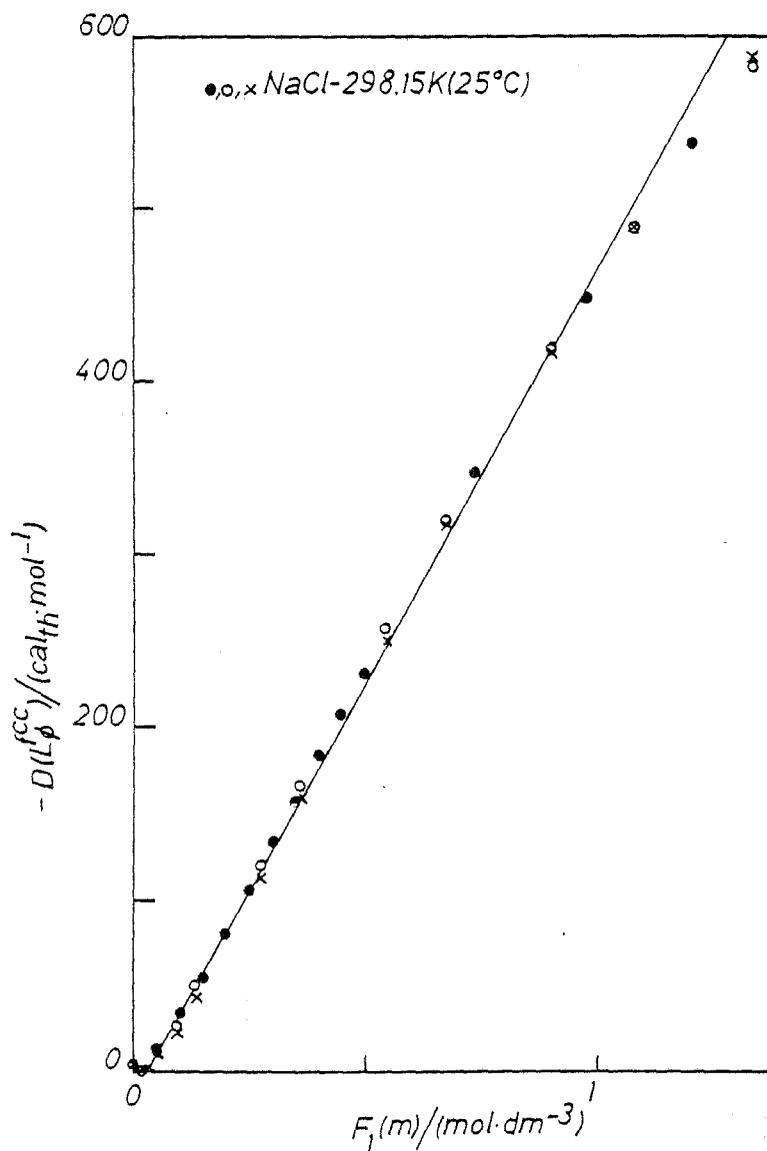


Fig. 5.45.- Representación gráfica de los resultados del tratamiento de L_p (NaCl, 25°C, fcc) según el modelo de Bahe. (●) datos de la referencia (49); (x) referencia (48); (○) referencia (17); (—) recta ajustada según la ecuación 5.6.4.7. (5.6.4.6.) del texto.

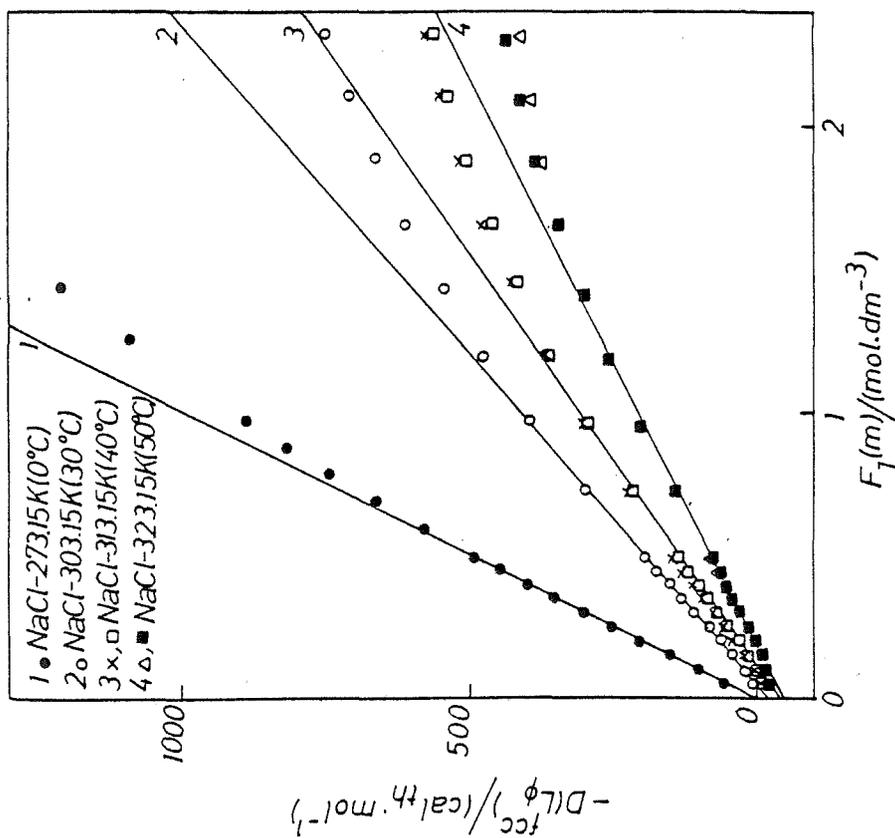


Fig. 5.46.- Representación gráfica de los resultados del tratamiento de $L\phi$ (NaCl, 0, 30, 40 y 50°C, fcc) según el modelo de Bahe. (●) datos de la referencia (40); (○) referencia (49); (□) referencia (49); (×) referencia (63); (■) referencia (49); (△) referencia (63); (—) rectas ajustadas según la ecuación 5.6.4.7 (5.6.4.6) del texto.

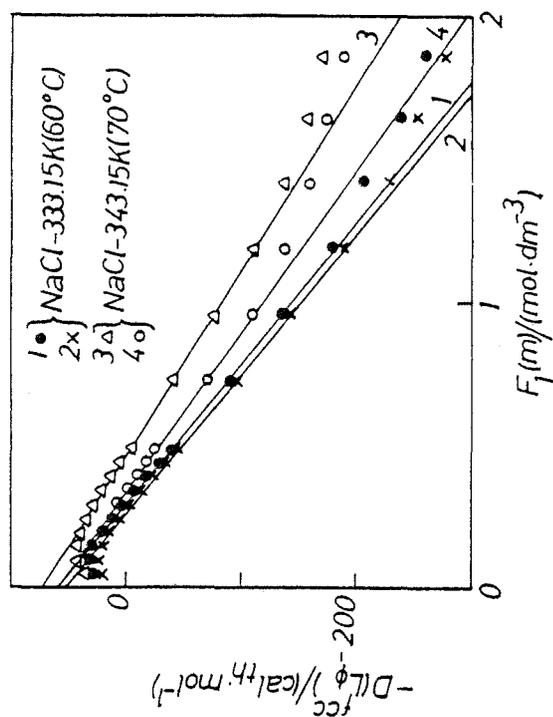


Fig. 5.47.- Representación gráfica de los resultados del tratamiento de $L\phi$ (NaCl, 60 y 70°C, fcc) según el modelo de Bahe. (●) datos de la referencia (49); (×) referencia (63); (△) referencia (49); (○) referencia (63); (—) rectas ajustadas según la ecuación 5.6.4.7 (5.6.4.6) del texto.

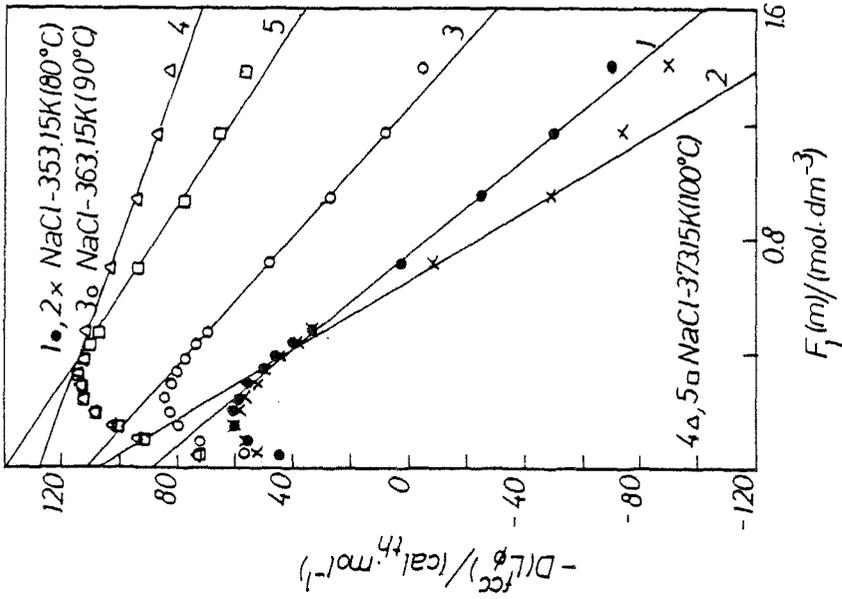


Fig. 5.49.- Representación gráfica de los resultados del tratamiento de $L\phi$ (NaCl, 80, 90 y 100°C, fcc) según el modelo de Bahe. (●) datos de la referencia (49); (x) referencia (63) (○) referencia (49); (Δ) referencia (64); (□) referencia (49); (—) rectas ajustadas según la ecuación 5.6.4.7 (5.6.4.6) del texto.

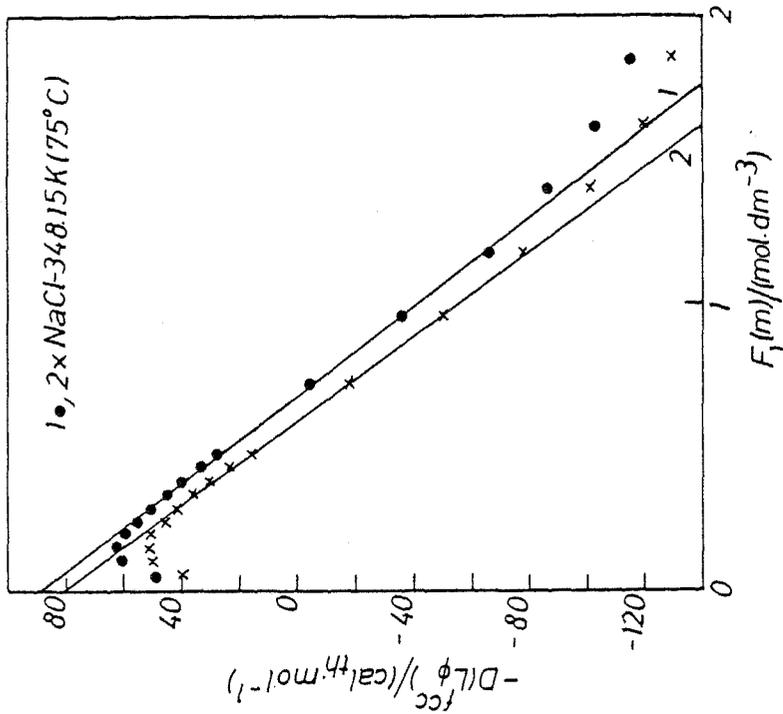


Fig. 5.48.- Representación gráfica de los resultados del tratamiento de $L\phi$ (NaCl, 75°C, fcc) según el modelo de Bahe. (●) datos de la referencia (64); (x) referencia (49) (—) rectas ajustadas según la ecuación 5.6.4.7 (5.6.4.6) del texto.

sultados obtenidos con los diferentes tipos de medidas experimentales y datos tabulados ($\Delta \bar{H}_s^{df}$, $\Delta \bar{H}_s$, $\Delta \bar{H}_{dil}$, $\Delta \bar{H}_{dil}^{df}$, L_ϕ). En la tabla V.11 se resumen todos los datos finales que nos dan información sobre los parámetros significativos en el modelo de Bahe.

Como podemos ver en la tabla V.11, los resultados del ajuste son muy satisfactorios en el dominio de validez del modelo ($r \geq .99$ por ejemplo, a todas las temperaturas). Asimismo tal como habíamos observado a 25°C, el dominio de validez es mucho más reducido que el observado con el potencial químico. Nuevamente, la entalpía nos permite afinar mejor las posibilidades reales del modelo de Bahe frente a la experiencia. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que a algunas de las temperaturas los datos existentes son escasos y la m_{max} coincide con la mayor molalidad para la cual existen medidas experimentales.

La molalidad máxima de validez del modelo se mantiene prácticamente constante a temperaturas mayores de 25°C, mientras que la molalidad mínima va aumentando con la temperatura a partir de 40-50°C. Esto está en completo acuerdo con el comportamiento observado con el estudio comparativo de la ley límite para la entalpía según Debye-Hückel y Bahe (apartado 5.4). En forma clara se pone de manifiesto el efecto desorganizador de la agitación térmica tanto en la estructura iónica como del disolvente. Es necesario que las interacciones estabilizadoras aumenten para competir con la agitación térmica (aumenta m_{min}).

En las figuras 5.41 a la 5.44 se puede ver este comportamiento mediante las medidas experimentales de $\Delta \bar{H}_{dil}$. La linealidad va degenerando hasta llegar prácticamente a desaparecer (figura 5.44) en el punto de ebullición del disolvente puro. Esto nos indica también la importancia de la estructura del disolvente en la estabilización de la estructura iónica. A través de las curvas obtenidas con L_ϕ , se puede apreciar mejor este efecto, así como el aumento de m_{min} con la temperatura (figs. 5.46 a la 5.49). Es de notar que la curvatura que se observa a bajas concentraciones es análoga a la que se puede ver para algunos haluros alcalinos a 25°C (véase por ejemplo la figura 5.34). Esto nos indica que es posible utilizar algún tipo de parámetro que nos mida el efecto de los diferentes factores (temperatura, tipo de ión, disolvente, carga, etc) para la existencia o no de una configuración iónica relativamente "ordenada" en la disolución.

La representación gráfica de $\partial B/\partial T$ en función de la temperatura se muestra en la figura 5.50, donde podemos ver una evolución suave de $\partial B/\partial T$ en el intervalo 0-100°C. Únicamente a 2°C y a temperaturas mayores a 70°C existe un comportamiento anómalo de los valores de $\partial B/\partial T$ obtenidos. A altas temperaturas ($\geq 70^\circ\text{C}$), no existe concordancia entre los diferentes autores (veanse las figuras 5.44, 5.47, 5.48 y 5.49). Esto debe estar asociado a los problemas experimentales que existen al trabajar cerca de 100°C. Un razonamiento análogo puede darse con las medidas a 2°C. Sólo un estudio experimental exhaustivo en el futuro permitirá resolver este problema.

Se tiene que $\partial B/\partial T > 0$ en el rango 0-100°C. Esto concuerda cualitativamente con el comportamiento que se observa en la curva $B=B(t)$ obtenida mediante el potencial químico del soluto y del disolvente. Por otra parte se observa que $\partial^2 B/\partial T^2 < 0$, resultado que deberá obtenerse con el tratamiento de los calores específicos de la disolución.

t(°C)	N	- ρ RT ² ($\partial B/\partial T$)	($\partial B/\partial T$) $\times 10^4$	ΔH°	r	σ	m _{min.}	m _{max.}
0	41	-1009+17	34.0 + .6	1899+ 7	.9993-.9998	≤ 3.12	.1	1.0
2	7	-1160+80 •	39. +3.	1803+16	.9883	≤ 23.23	.0624	.75
5	4	- 837+17	27.2 + .6	1652+10	.9996	13.25	.0093	1.01
10	4	- 749+16	23.5 + .5	--	.9993	4.79	.01	.40
12.5	12	- 705+ 7	21.7 + .2	--	.9998	≤ 4.34	.186	.81
15	13	- 638+ 8	19.3 + .2	1245+ 4	.9997	6.82	.0093	1.01
20	24	- 583+56	17. +2.	1108+ 2	.9991	≤ 11.7	.001	2.22
25	260	- 505+15	14.3 + .4	933+ 2	.998	≤ 3.5	.09	~ 1.5
30	19	- 440+13	12.1 + .4	--	.9995-.9999	≤ 3.9	.1	2.0
40	43	- 330+21	8.5 + .5	491+ 8	.9981-.9989	≤ 11.2	.009	2.95
50	55	- 240+17	5.8 + .4	--	.9966-.9990	≤ 11.3	.02	3.4
60	22	- 205+ 2	4.65+ .05	--	.9994-.9995	≤ 2.5	.3	2.5
70	10	- 157+ 4 Δ	3.36+ .09 Δ	--	.9973	3.03	.3	2.5
70	10	- 178+ 2 \square	3.80+ .04 \square	--	.9993	1.73	.3	2.5
75	47	- 137+ 4	2.84+ .08	--	.9988-.9993	≤ 2.5	.4	2.5
80	9	- 121+ 2 Δ	2.44+ .04 Δ	--	.9992	1.6	.5	2.5
80	6	- 165+ 6 \square	3.3 + .1 \square	--	.9973	3.2	.7	2.0
90	7	- 89+ 1 Δ	1.70+ .02 Δ	--	.9996	.84	.7	2.5
100	7	- 34+ 1 ∇	0.61+ .02 ∇	--	.9972	.88	.7	2.5
100	4	- 63+ 2 Δ	1.14+ .04 Δ	--	.9952	.81	.9	2.0

Tabla V.11.- Resultados globales obtenidos mediante el modelo de Bahe utilizando los datos experimentales disponibles para la entalpía. Disoluciones acuosas de NaCl en el intervalo de temperaturas 0-100°C. Los valores de $\partial B/\partial T$ "anómalos" (véase la figura 5.50) se han indicado con un símbolo especial. El significado de las cabeceras de la tabla es el mismo que el de las tablas V.7 y V.8.

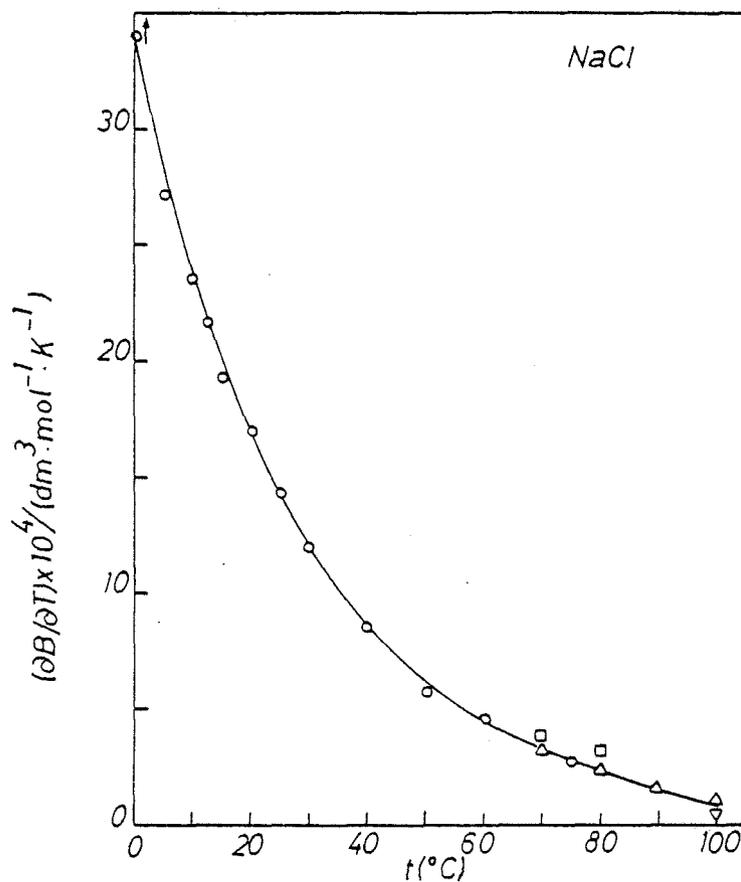


Fig. 5.50.- Representación gráfica de $(\partial B/\partial T)$ para el NaCl en función de la temperatura (0-100°C). La \uparrow a 2°C corresponde al valor obtenido con los datos de la referencia (41) que muestra un comportamiento anómalo (queda fuera de la escala de la figura). Los puntos a temperaturas cercanas a 100°C no muestran un comportamiento "suave" (aparecen discrepancias entre varios autores); (Δ), referencia (49); (\square) referencia (63); (∇) referencia (64). El resto de los puntos se indica por \circ , a todas las temperaturas; (---) curva interpolada gráficamente.

En cuanto a los valores de $\Delta \bar{H}_S^\circ$ obtenidos extrapolando a $m=0$ con el modelo de Bahe, pueden verse en la tabla V.12 así como su comparación con los valores de la bibliografía. Estos generalmente se obtienen mediante extrapolaciones apoyadas en la teoría de Debye-Hückel. Dentro de la escasez de resultados existentes la concordancia es muy buena, indicando que por lo menos a temperaturas inferiores a 40°C , los valores numéricos de $\Delta \bar{H}_S^\circ$ no se ven afectados por el método de extrapolación. Dicho de otra forma las diferencias quedan enmascaradas dentro de los errores existentes.

Para el KCl se tiene un comportamiento análogo al encontrado en las disoluciones acuosas del NaCl. En las figuras que van de la 5.51 a la 5.57 pueden verse representados algunos resultados en función de la temperatura. El resumen final de los resultados del tratamiento numérico de los datos experimentales se encuentra en la tabla V.13.

La calidad de los ajustes obtenidos es muy satisfactoria ($r \geq .99$) al igual que el NaCl. Del mismo modo, el dominio de validez del modelo para el KCl se reduce frente al obtenido a través del potencial químico. Sin embargo, el intervalo de molalidades es más amplio que para el NaCl. A temperaturas cercanas a 100°C , la $m_{\max} \sim 3m$ frente a $2.5 m$ en el caso del NaCl. La m_{\min} se mantiene casi constante hasta $\sim 75^\circ\text{C}$ y a partir de esta temperatura aumenta hasta ~ 0.9 a 100°C . Se vuelven a manifestar pues, los efectos de la agitación térmica a bajas concentraciones en completo acuerdo con los resultados obtenidos con el estudio de la ley límite para L_ϕ (apartado 5.4). En las figuras 5.56 y 5.57 puede verse gráficamente el comportamiento comentado antes.

En toda la discusión anterior debe tenerse en cuenta que la cantidad y calidad de los datos disponibles para el KCl es notablemente inferior al NaCl. Así los datos de Harrison & Perman (referencia 71) a $40, 50, 60$ y 70°C son de fiabilidad dudosa y los de Craft & Von Hook (referencia 42) a 50 y 75°C solo dan una entalpía de dilución entre dos molalidades m_i, m_f , con lo cual se dificulta en grado sumo el análisis cuidadoso del modelo.

La evolución de $\partial B/\partial T$ con la temperatura puede verse en la figura 5.58. En ella se observa a bajas temperaturas, dos tipos de evolución ($t \leq 40^\circ\text{C}$) para $\partial B/\partial T$. Los puntos indicados con \bullet , son los obtenidos con los datos de Pratt (referencia 65) que se diferencian claramente del resto (O). Utilizando los datos a 30°C de Leung & Millero (referencia 62) obtenidos en forma cuidadosa con una técnica precisa, se pone de manifiesto que las medidas de Pratt, mucho más antiguas (1918), son de escasa fiabilidad. Por lo tanto la curva (—) es la que más se aproxima al comportamiento real de $\partial B/\partial T$ y no el de la curva (- - -). El valor (O) a 25°C queda por debajo del esperado debido a que para obtenerlo se utilizaron conjuntamente con el resto de medidas experimentales, las de Pratt, debido al reducido número total de números existente (véase la figura 5.55). Esto parece confirmar el carácter poco fiable de los datos de Pratt. Como se observa, es necesario un estudio experimental más completo del KCl en este dominio de temperaturas,

Al igual que para el NaCl, se tiene $\partial B/\partial T > 0$ en el intervalo $0-100^\circ\text{C}$, en total acuerdo cualitativo con la forma de la curva $B = B(t)$. Al mismo tiempo se infiere que $\partial^2 B/\partial T^2 < 0$. Los resultados que se obtengan en un futuro analizando los calores específicos de la disolución, deberán confirmar el signo de $\partial^2 B/\partial T^2$ para el KCl.

t(°C)	$\Delta\bar{H}_S^{\circ}$	$\Delta\bar{H}_S^{\circ}(a,*)$	$\Delta\bar{H}_S^{\circ}$
0	1899 \pm 7 a	1905 \pm 8	--
2	1803 \pm 16 a	1806 \pm 16 ***	--
5	1652 \pm 10 b	1658 \pm 11	--
15	1245 \pm 4 b	1245 \pm 2	--
20	1108 \pm 2 a	1071 \pm 8	1080, 1072(a, ****)
25	933 \pm 2 a	914 \pm 5	928, 918 (a, **)
25	920 \pm 3 b		
40	491 \pm 8 b	478 \pm 4 ***	--

Tabla V.12.- Comparación de los valores de $\Delta\bar{H}_S^{\circ}$ (Cal_{th}.mol⁻¹) obtenidos en este trabajo extrapolando a dilución infinita mediante el modelo de Bahe, con los de otros autores.

a) Obtenidos partiendo de las medidas de $\Delta\bar{H}_S^{\circ}$. Varias referencias Véase el anexo 4.

b) Obtenidos partiendo de las medidas de $\Delta\bar{H}_S^{\text{df}}$. Referencia (42).

(*) Referencia (39).

(**) Referencias (17,73) respectivamente.

(***) $\Delta\bar{H}_S^{\circ}$ a 2°C se ha obtenido interpolando los resultados a 0 y 5°C de la referencia (39). Para obtener $\Delta\bar{H}_S^{\circ}$ a 40°C se han interpolado los resultados correspondientes a 35 y 45°C de la referencia anterior.

(****) Valores de $\Delta\bar{H}_S^{\circ}$ obtenidos en la referencia (39) con los datos de Cohen & Kooy y Lipsett, Johnson, Maass respectivamente.

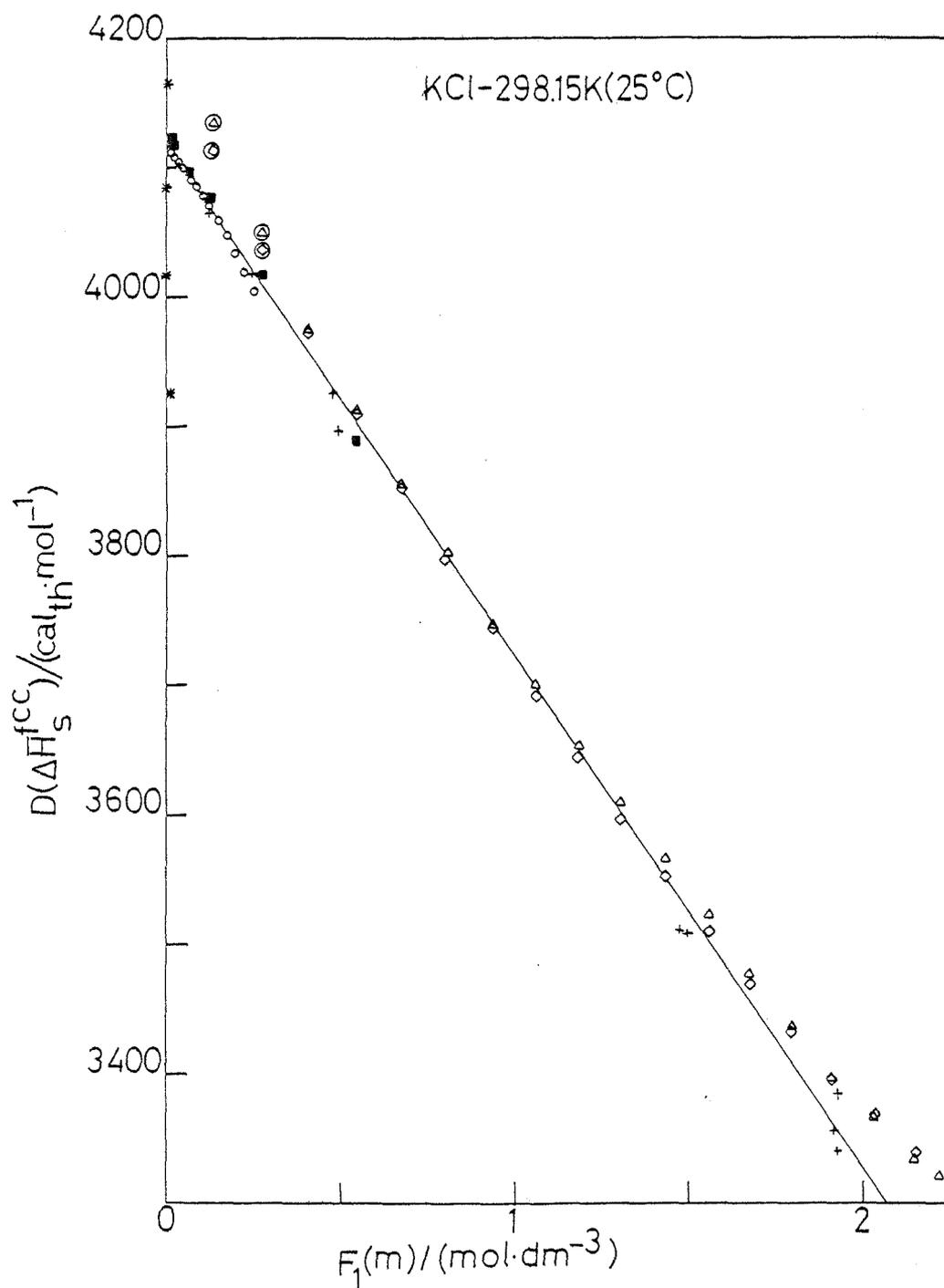


Fig. 5.51.- Representación gráfica de los resultados del estudio de $\Delta \bar{H}_s$ (KCl, 25°C, fcc) según el modelo de Bahe. (■) datos de la referencia (58); (*) referencia (26); (●) referencia (68); (Δ) referencia (69); (◇) referencia (16); (+) referencia (24); (○) referencia (25); (—) recta ajustada según la ecuación 5.6.1.4 del texto. Los puntos *, ● y ⊙ no se han utilizado en el ajuste.

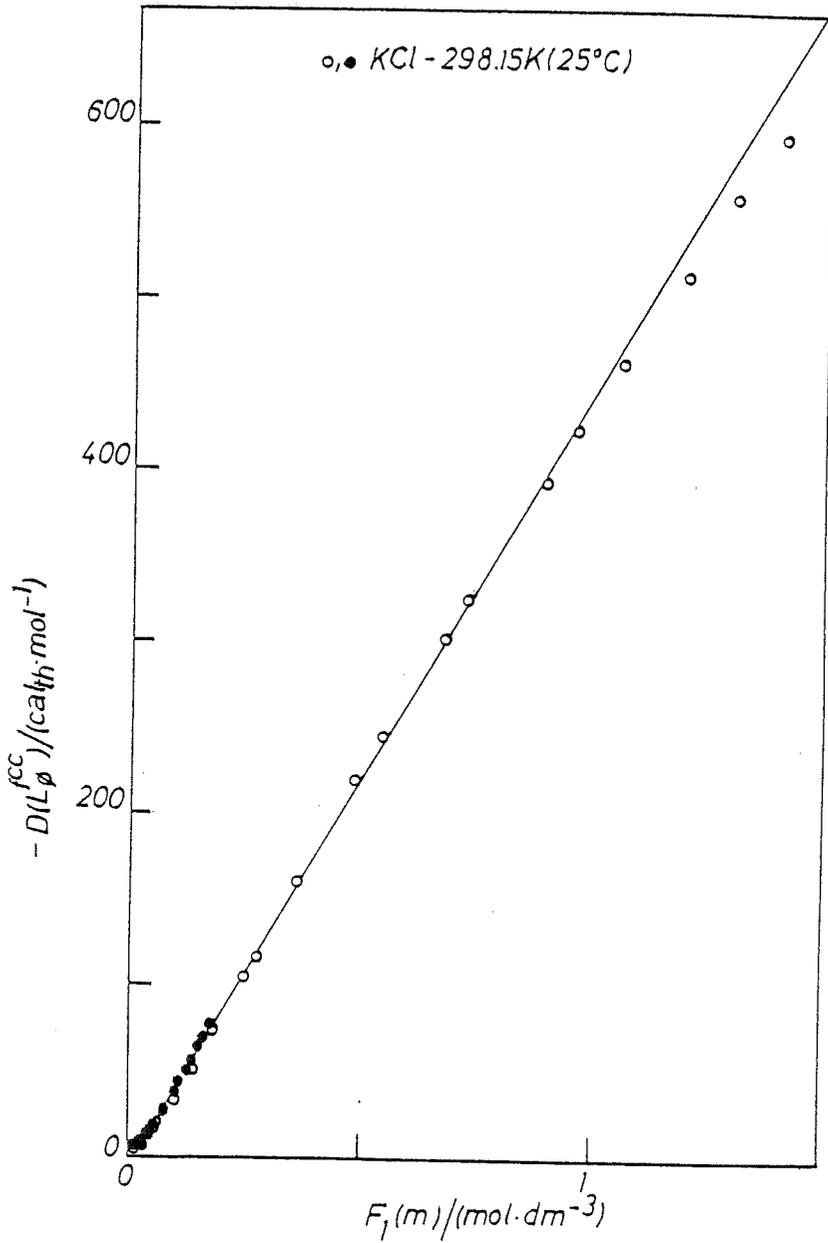


Fig. 5.52.- Representación gráfica de los resultados del estudio de L_{ϕ} (KCl, 25°C, fcc) según el modelo de Bahe. (●) datos de la referencia (67); (○) de la referencia (17); (—) recta ajustada según la ecuación 5.6.4.7(5.6.4.6) del texto.

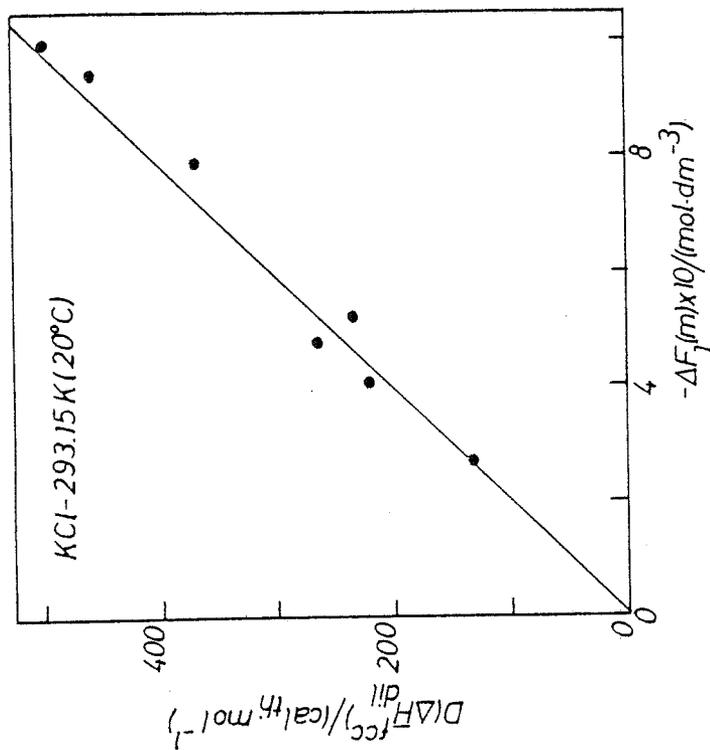


Fig. 5.54.- Representación gráfica de los resultados del estudio de ΔH_{fcc}^{DII} (KCl, 20°C, fcc) según el modelo de Bahe. (●) datos de la referencia (45); (—) recta ajustada según la ecuación 5.6.4.3 del texto.

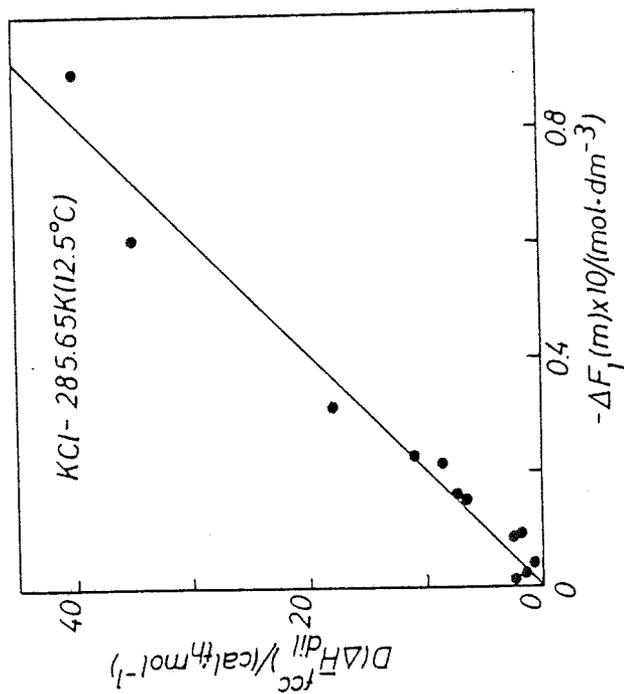


Fig. 5.53.- Representación gráfica de los resultados del estudio de ΔH_{fcc}^{DII} (KCl, 12.5°C, fcc) según el modelo de Bahe. (●) datos de la referencia (67); (—) recta ajustada según la ecuación 5.6.4.3 del texto.

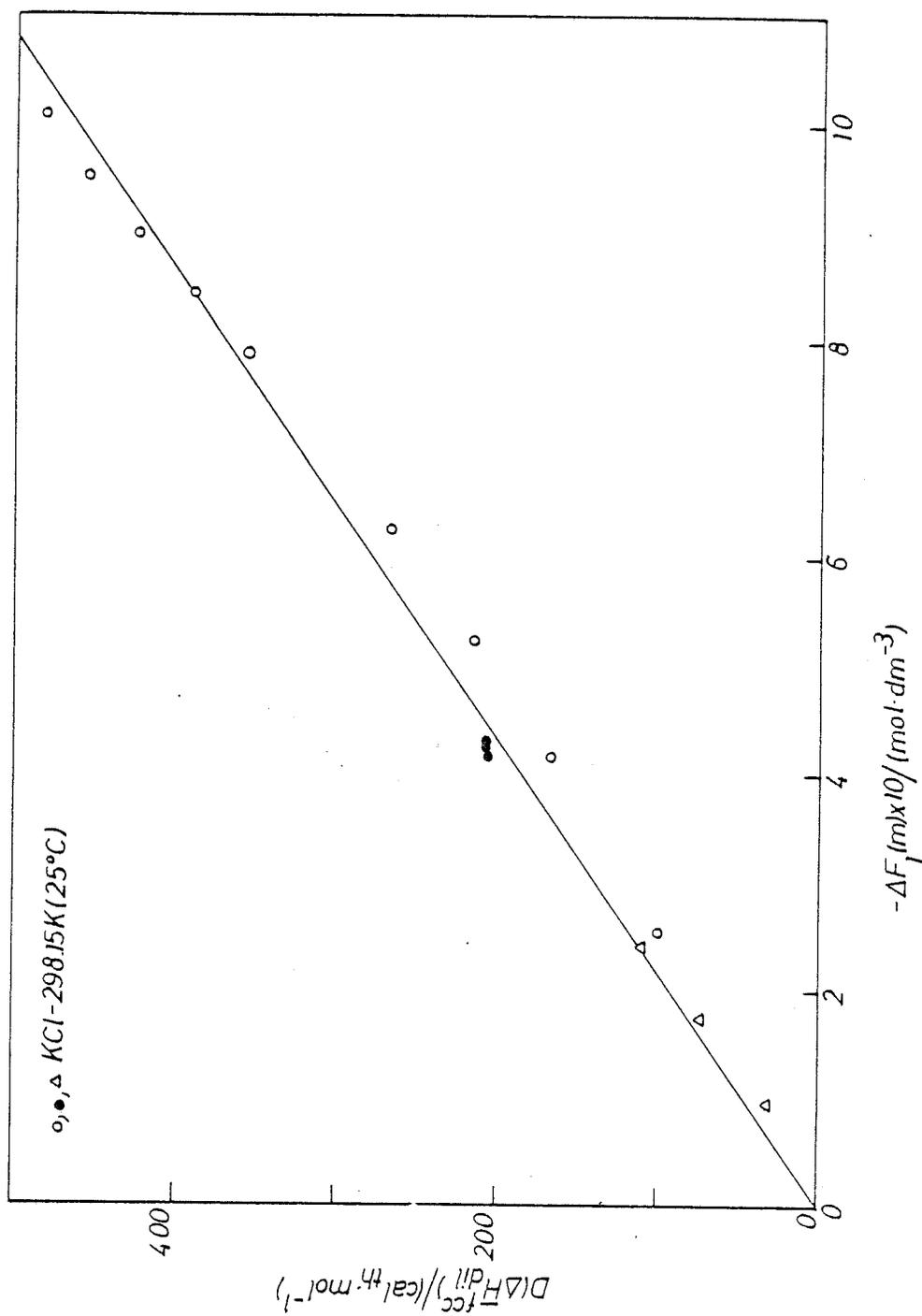


Fig. 5.55.- Representación gráfica de los resultados del estudio de $\Delta \bar{H}_{dil}^{fcc}$ (KCl, 25°C, fcc) según el modelo de Bahe. (\bullet) datos de la referencia (4); (\circ) de la referencia (65); (Δ) de la referencia (67); (—) recta ajustada según la ecuación 5.6.4.3 del texto.

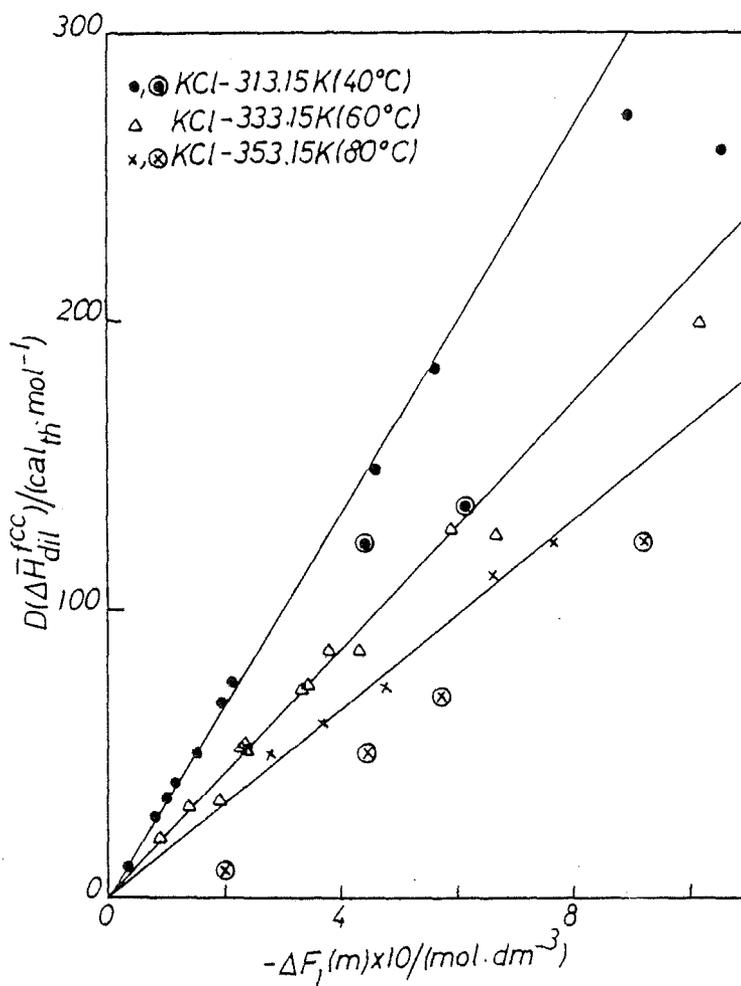


Fig. 5.56.- Representación gráfica de los resultados del tratamiento de $\Delta\bar{H}_{dil}^{fcc}$ (KCl, 40, 60 y 80°C; fcc) según el modelo de Bahe. (•) datos de la referencia (70); (△) referencia (70); (×) referencia (72); (—) rectas ajustadas según la ecuación 5.6.4.3 del texto. Los puntos ⊙ y ⊗ no se han utilizado en el ajuste.

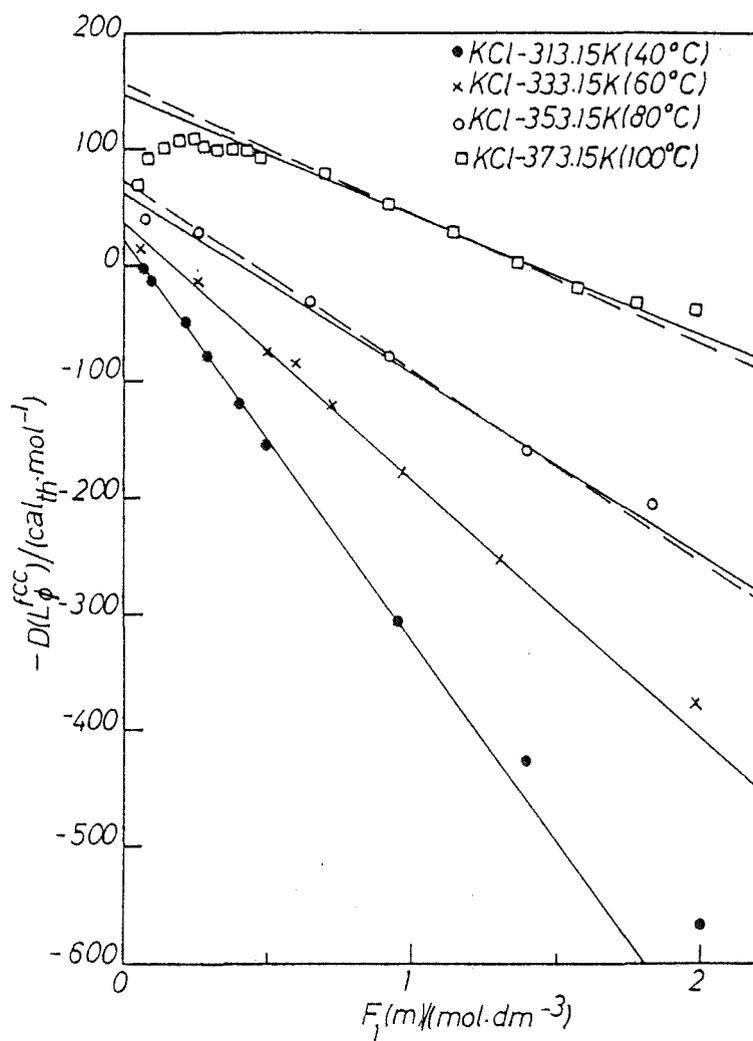


Fig. 5.57.- Representación gráfica de los resultados del estudio de L_{ϕ} (KCl, 40, 60, 80 y 100°C, fcc) según el modelo de Bahe. (•, ×, ○) tomados de la referencia (70); (□) referencia (72); (—, ----) rectas ajustadas según la ecuación 5.6.4.7 (5.6.4.6) con distintos conjuntos de datos experimentales.

t(°C)	N	$-\nu RT^2(\partial B/\partial T)$	$(\partial B/\partial T) \times 10^4$	$\Delta \bar{H}_S^0$	r	σ	m _{min}	m _{max}
0	5	-927+ 9.	31.3 ± .3	5297+2	.9994	3.5	.063	1.0
0	4	-647+10	(21.8 ± .3)•	--	.9997	9.06	.888	2.22
5	3	-618+10	(20.1 ± .3)•	--	.9997	9.07	.888	2.22
10	5	-543+ 5	(17.0 ± .2)•	--	.9999	7.77	.152	3.41
12.5	33	-678+23	20.9 ± .7	4645+2	.9948-1.071	1.6	4.10 ⁻⁴	.336
15	4	-497+ 7	(15.1 ± .2)•	--	.9997	6.86	.888	2.22
20	7	-497+11	14.6 ± .3	--	.9985	20.11	.139	2.22
20	4	-453+ 7	(13.3 ± .2)•	--	.9996	6.80	.888	2.22
25	107	-463+15	13.1 ± .4	4119+2	.9973-.9997	14.8	.006	2.2
30	8	-435+ 3	11.91+.08	--	.9998	2.65	.2	1.06
30	5	-398+ 9	(10.9 ± .3)•	--	.9991	10.5	.555	2.23
40	25	-340+ 4	8.7 ± .1	--	.9995-.9998	2.8	.12	2.0
50	6	-244+29	5.9 ± .7	--	--	--	.152	4.66
60	21	-215+ 5	4.9 ± .1	--	.9985-.9990	4.5	.127	2.81
70	4	-166+ 5	3.5 ± .1	--	--	--	2.61	3.12
75	1	-165+ 1	~3.4 ± □	--	--	--	.152	3.41
80	9	-166+ 1	3.33+.01 □	--	.9993-.9999	3.6	.55	3.05
100	7	-107+ 4	1.93+.07	--	.9988-.9999	2.5	.9	3.5

Tabla V.13.- Resultados globales obtenidos mediante el modelo de Bahe utilizando los datos experimentales disponibles para la entalpía. Disoluciones acuosas de KCl en el intervalo de temperaturas 0-100°C. Los valores de $\partial B/\partial T$ "anómalos" (Véase la figura 5.58) se han indicado con un símbolo especial. El significado de las cabeceras de la tabla es el mismo que el de las tablas V.7 y V.8.

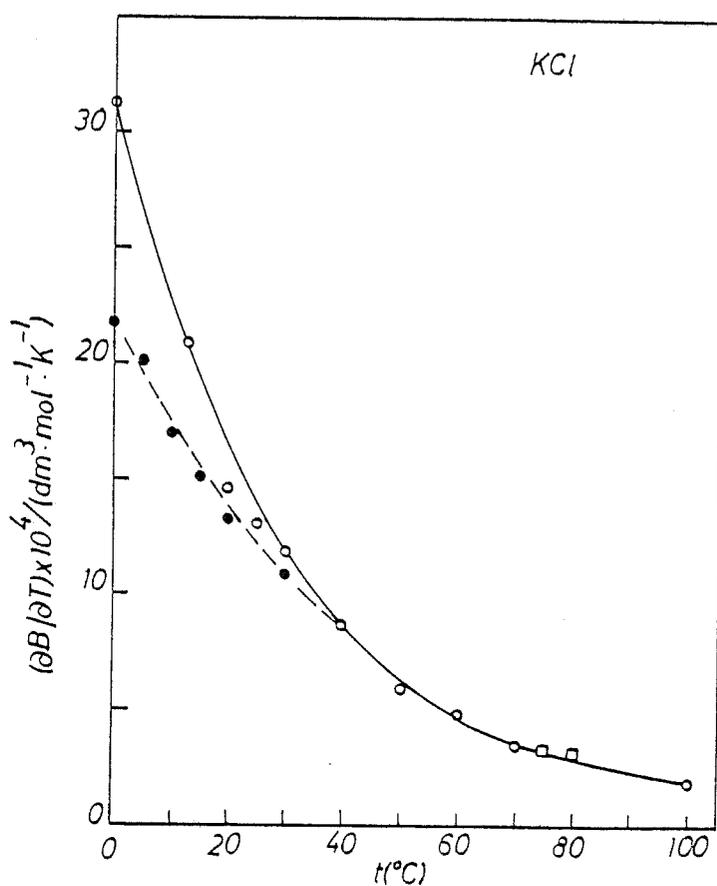


Fig. 5.58. Representación gráfica de $(\partial B/\partial T)$ para el KCl en función de la temperatura (0-100°C). Los datos indicados por ● se han obtenido utilizando los resultados experimentales de la referencia (65); (----) curva interpolada gráficamente con los puntos ●. Los puntos □ no concuerdan con la pauta general. El resto de los puntos se indica por ○ y (—) es la curva interpolada gráficamente con estos últimos. A temperaturas mayores que 40°C, las dos curvas (----) y (—) se confunden en una.

Los valores numéricos de $\partial B/\partial T$ para el NaCl son mayores que los del KCl hasta 40-50°C y a temperaturas $\geq 50^\circ\text{C}$, el comportamiento es el inverso (véanse las figuras 5.50 y 5.58 . Compárense también los valores de $\partial B/\partial T$ para las dos sales dados en las tablas V.11 y V.13.

Los escasos valores de $\Delta \bar{H}_s^\circ$ para el KCl concuerdan muy satisfactoriamente con los de la bibliografía. A 0°C no hemos encontrado valores para poder comparar. Los resultados a 12.5 y 25°C concuerdan satisfactoriamente ($\sim 0.1\%$) con los de Lange (ref. 25), 4650 cal_{th}.mol⁻¹ y Parker (ref. 17), 4115 cal_{th}.mol⁻¹.

En resumen, el estudio de la entalpía en función de la temperatura, nos ha complementado la información obtenida a 25°C con todos los haluros alcalinos. El dominio de validez del modelo de Bahe es más reducido que el mostrado con el potencial químico. También ha quedado expuesta en forma clara la influencia del tipo de soluto, la temperatura y la concentración sobre la validez de las hipótesis empleadas en el modelo de Bahe. Toda esta información debe tenerse en cuenta al planear las posibles mejoras de dicho modelo.

Para completar en lo posible el análisis realizado hasta el momento, en el capítulo siguiente, obtendremos la expresión que permite el tratamiento del calor específico de la disolución. Una primera aplicación al NaCl a 25°C nos permitirá afinar las conclusiones que hemos ido obteniendo a lo largo de este trabajo.

6. CAPACIDAD CALORIFICA DE LAS DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS

6.1.- IMPORTANCIA DEL ESTUDIO DE LAS CAPACIDADES CALORIFICAS DE LAS DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS

El análisis de las capacidades caloríficas de las disoluciones de electrolitos se apoya en un conjunto de razones de interés. En primer lugar, desde un punto de vista termodinámico, la capacidad calorífica nos suministra información sobre la dependencia con la temperatura de $L \phi$ (Picker et al., 1971). También aparece en la relación que existe entre la compresibilidad isotérmica, y la adiabática de la disolución, siendo esta última mucho más fácilmente mesurable que la isotérmica. Finalmente, mediante el conocimiento de la capacidad calorífica de la disolución en función de la temperatura y concentración pueden evaluarse un gran número de propiedades termodinámicas como son la entalpía, función de Gibbs, etc. En este aspecto han sido desarrollado los esquemas de cálculo necesarios (Fortier et al., 1976; Wood & Smith-Magovan, 1980; Smith-Magovan & Wood, 1981).

En segundo lugar, de modo más fundamental, ha sido destacada la relación entre la capacidad calorífica y la estructura así como las interacciones existentes en la disolución por varios autores (Rutskov, 1960; Lattysheva, 1973; Bonner & Cerutti, 1976; Cobble et al., 1981). Así la capacidad calorífica está relacionada con la segunda derivada del potencial químico con respecto de la temperatura. Por tanto será una magnitud muy sensible a todas las interacciones existentes en la disolución, así como a los cambios estructurales en el medio debidos a la introducción del soluto (Picker et al., 1971; Philip & Desnoyers, 1972; Fortier et al. 1974a). Incluso la capacidad calorífica es una magnitud más sensible que lo que pueda ser la entalpía (Fortier et al., 1974b). Para el análisis que estamos realizando del modelo de Bahe, esto puede ser de gran interés. Nos permitirá acotar con mayor precisión las posibilidades del modelo (m_{\max} por ejemplo).

Por las razones que hemos expuesto anteriormente, resulta evidente el estudio de los datos experimentales de la capacidad calorífica. Sin embargo, antes debemos preocuparnos acerca de la precisión experimental. En efecto, no se dispone de una teoría general operativa de los líquidos y menos de uno tan complejo como el agua. En consecuencia, todos los modelos de las disoluciones de electrolitos dan la variación de la capacidad calorífica de la disolución respecto la del disolvente puro. Estamos trabajando con diferencias y la resolución experimental juega un gran papel.

Las primeras determinaciones precisas eran muy laboriosas de obtener (veáanse los "review" de Gucker, 1933; 1949 y Harned & Owen, 1958). Con

la aparición de nuevas técnicas calorimétricas, por ejemplo el microcalorímetro tipo Picker (Picker et al., 1971; Fortier et al., 1974a) y otros (Wood & Smith-Magovan, 1980; Smith-Magovan & Wood, 1981) se han podido obtener valores precisos y en gran cantidad que permiten un estudio cuidadoso en función de la concentración, presión y temperatura (Millero, 1979; Latysheva, 1973). Para el estudio termodinámico de los datos experimentales de la capacidad calorífica se necesita conocer la capacidad calorífica de exceso, C_p^E (Messikomer & Wood, 1975). Esta nos da el cambio con la temperatura de la entalpía relativa molar aparente L_ϕ y se verifica que:

$$C_p^E = \left(\frac{\partial L_\phi}{\partial T} \right)_{p,m} = \left(\frac{\partial \{H_\phi - H_\phi^\circ\}}{\partial T} \right)_{p,m} = C_{p,\phi} - C_{p,\phi}^\circ \quad (6.1.1)$$

donde $C_{p,\phi}$ es la capacidad calorífica molar aparente del soluto a T, p, m dados. $C_{p,\phi}^\circ$ es la capacidad calorífica molar aparente del soluto en el estado standard y coincide con $C_{p,2}^\infty$ que es la capacidad calorífica molar parcial del soluto a dilución infinita (Harned & Owen, 1958). $C_{p,\phi}$ se obtienen a partir de los calores específicos experimentales de la disolución c_p (generalmente en $\text{Jk}^{-1}\text{g}^{-1}$) mediante la expresión (Harned & Owen, 1958; Fortier et al., 1974a):

$$C_{p,\phi} = Mc_p + 1000 (C_p - C_p^\circ) / m \quad (6.1.2)$$

donde M es el peso molecular de la sal m la molalidad y C_p° el calor específico del disolvente puro. En nuestro caso, agua y a 25°C , vale $4.1793 \text{ Jk}^{-1}\text{g}^{-1}$ (Stimson, 1955).

La determinación cuidadosa de $C_{p,\phi}$ encuentra grandes dificultades a medida que la concentración disminuye. Así por ejemplo un error de solo 0.01 % en c_p lleva a un error de 10 cal por grado en $C_{p,\phi}$ cuando $m = 0.01 \text{ mol/kg}^{-1}$ (Harned & Owen, 1958 ; Gucker y Schminke, 1932; Fortier et al., 1974a). Por otro lado, también aparece una gran dispersión de los datos experimentales según la fuente de referencia. En la figura 6.1 tomada de Picker et al. (1971) se observa claramente este tipo de problemas cerca de $m=0$. El análisis de los datos experimentales de $C_{p,\phi}$ a bajas concentraciones debe ser, pues, realizado con cuidado a fin de llegar a resultados satisfactorios.

La dependencia de L_2 , la entalpía relativa molar parcial del soluto, con la temperatura está determinado por el valor de J_2 , la capacidad calorífica relativa molar parcial del soluto, a través de (Harned & Owen, 1958; Glasstone, 1955):

$$J_2 = \left(\frac{\partial L_2}{\partial T} \right)_{p,m} = -\nu R \frac{\partial}{\partial T} \left(T^2 \frac{\partial \ln \gamma_\pm}{\partial T} \right)_{p,m} \quad (6.1.3)$$

donde se ha utilizado la expresión (5.1.1) que nos relaciona L_2 con la de-

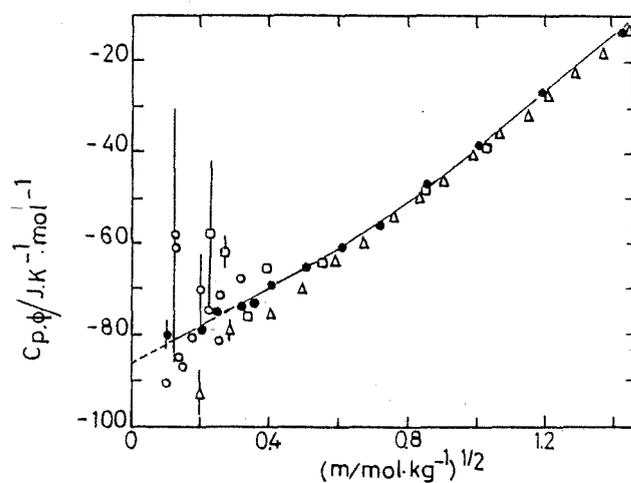


Fig. 6.1.- Capacidad calorífica molar aparente, $C_{p,\phi}$ de las disoluciones acuosas de NaCl. (●) Datos de la referencia (8) a 297.3K; (○) de la referencia (12); (◻) de la referencia (11); (Δ) de la referencia (3). Con excepción de los puntos (●), todos son a 298.15K. Como puede verse, tanto la dispersión como los errores en $C_{p,\phi}$ aumentan notablemente a bajas molalidades. Esto nos muestra las dificultades para realizar la extrapolación a $m=0$ a fin de obtener $C_{p,\phi}^{\circ}$. La figura se ha tomado de la referencia (8).

rivada respecto de la temperatura de $\ln \gamma_{\pm}$. La relación entre $C_p \phi$ y J_2 es análoga a la existente entre L_1 y L_2 (expresión 5.1.2) y se escribe:

$$C_p^E(T, p, m) = \frac{1}{m} \int_0^m J_2 dm \quad (6.1.4)$$

El conocimiento de $\ln \gamma_{\pm}$ nos permite mediante las expresiones (6.1.3) y (6.1.4), obtener la dependencia de C_p^E con la temperatura y concentración que da un determinado modelo. Posteriormente podemos contrastar éste con la experiencia mediante los valores numéricos de $C_p(T, p, m)$, utilizando las relaciones (6.1.1) y (6.1.2).

6.2.- COMPORTAMIENTO LIMITE ($c \sim 0$) DE LA CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO: CALCULO DE LA PENDIENTE LIMITE. APLICACIÓN A LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE NaCl A 25°C.

Vamos a efectuar un estudio análogo al realizado para la entalpía. Consideraremos en primer lugar el comportamiento a bajas concentraciones de C_p . En estas condiciones solo aparecerá el efecto de las interacciones puramente culombianas entre los iones de la disolución. Utilizando la definición de J_2 (expresión 6.1.3) y con ayuda de la ecuación que nos da L_2 a bajas concentraciones (ecuación 5.3.3) se tendrá:

$$J_2 = \nu 2RT(-A \rho_0^{1/3}) \left[\left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{T} + \frac{1}{3} \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_p \right] m^{1/3} +$$

$$+ \nu RT^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial T} (-A \rho_0^{1/3}) \left[\left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{T} + \frac{1}{3} \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_p \right] \right\} m^{1/3} \quad (6.2.1)$$

La derivada respecto a la temperatura asociada a νRT^2 se escribe:

$$\frac{\partial}{\partial T} (-A \rho_0^{1/3}) [\dots] = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_p \rho_0^{1/3} [\dots] - A \left(\frac{\partial \rho_0^{1/3}}{\partial T} \right)_p [\dots] -$$

$$- A \rho_0^{1/3} \frac{\partial}{\partial T} [\dots] \quad (6.2.2)$$

La evaluación de los términos de (6.2.2) y su sustitución en (6.2.1) permite escribir la siguiente expresión final para J_2 a bajas concentraciones:

$$J_2(m \approx 0) = \nu RT^2 (A_{\rho_0}^{1/3}) \left[\left\{ \left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{3} \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_p \right\}^2 - \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{3} \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_p \right\} \right] m^{1/3} \quad (6.2.3)$$

Para obtener $C_p^E(m \approx 0)$ integramos J_2 utilizando la expresión (6.1.4), obteniendo

$$C_p^E(T, p, m \rightarrow 0) = A_0^J m^{1/3} = \frac{3}{4} \nu RT^2 (A_{\rho_0}^{1/3}) \left\{ \left[\left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T} \right)_p - \frac{\alpha_0}{3} \right]^2 - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T} + \frac{\alpha_0}{3} \right)_p \right\} m^{1/3} \quad (6.2.4)$$

siendo A_0^J la pendiente límite para C_p^J que dependerá de la temperatura, tipo de estructura supuesta para la disolución y del disolvente. En la obtención de A_0^J hemos tenido en cuenta la dependencia de ρ_0 con la temperatura. Su omisión puede ocasionar errores importantes. Así, dentro de la teoría de Debye-Hückel (Falkenhagen, 1934) las primeras determinaciones de C_p^E (o J_2) llevadas a cabo por Messner (1927) y por Randall & Rossini (1929) no tenían en cuenta los términos asociados a $\partial \ln V / \partial T$. Esto ocasionaba un error del 16% en la pendiente límite, mucho mayor que el que aparece en los calores de dilución o L_ϕ (véase el apartado 5.3). Posteriormente se obtuvieron las expresiones corregidas (Hammerschmidt y Lange, 1932; La Mer y Cowperthwaite, 1933).

El análisis de los datos experimentales requiere la evaluación de A_0^J en función de la temperatura y para las dos estructuras consideradas J (fcc, bcc). Debemos mencionar que la evaluación de la pendiente límite A_0^J todavía está muy influenciada por los valores de $\varepsilon = \varepsilon(t)$. Podremos observar esta influencia al comparar los resultados que obtengamos para A_0^J empleando los valores de $\varepsilon = \varepsilon(T)$ de diferentes autores.

En el cálculo de A_0^J emplearemos los datos que suministra el trabajo de Clarke y Glew (1980) acerca de la dependencia con la temperatura de las pendientes de la teoría de Debye-Hückel (ver, por ejemplo el apartado 5.3). Utilizando la ecuación (5.3.7) tenemos:

$$\left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T} \right) + \frac{1}{3} \frac{\partial \ln V}{\partial T} = - \left(\frac{2}{3} \frac{1}{A_{DH}} \frac{\partial A_{DH}}{\partial T} + \frac{1}{T} \right) \quad (6.2.5)$$

y

$$\frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T} + \frac{1}{3} \frac{\partial \ln V}{\partial T} \right\} = - \left\{ \frac{2}{3} \left[- \frac{1}{A_{DH}^2} \left(\frac{\partial A_{DH}}{\partial T} \right)^2 + \frac{1}{A_{DH}} \frac{\partial^2 A_{DH}}{\partial T^2} \right] - \frac{1}{T^2} \right\} \quad (6.2.6)$$

Por otra parte, la correspondiente ley límite para J_2 según la teoría de Debye-Hückel para un electrolito tipo 1-1 se escribe (Clarke y Glew, 1980):

$$J_2 = 6RT \left[2 \frac{\partial A_{DH}}{\partial T} + T \frac{\partial^2 A_{DH}}{\partial T^2} \right] m^{1/2} = A_J m^{1/2} \quad (6.2.7)$$

Introduciendo las expresiones (6.2.5) y (6.2.6) en (6.2.4) y empleando la definición de A_5 (ecuación 6.2.7), se obtiene para la pendiente límite A_o^J ($\gamma = 2$, electrolito 1-1) la expresión:

$$A_o^J = \frac{A}{A_{DH}} \frac{\rho_o^{1/3}}{6} \left[A_J - \frac{1}{3A_{DH}} \frac{A_L^2}{6RT^2} \right] \quad (6.2.8)$$

donde A_L es la pendiente límite de L_2 según la teoría de Debye-Hückel (ecuación 5.3.9). El error asociado a A_o^J se puede calcular mediante la expresión:

$$\frac{\Delta A_o^J}{A_o^J} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta A_{DH}}{A_{DH}} + \frac{\Delta A_J + \left(\frac{1}{3A_{DH}} \cdot \frac{A_L^2}{6RT^2} \right) \left(2 \frac{\Delta A_L}{A_L} + \frac{\Delta A_{DH}}{A_{DH}} \right)}{A_J - \frac{1}{3A_{DH}} \cdot \frac{A_L^2}{6RT^2}} \quad (6.2.9)$$

en términos de ΔA_{DH} , ΔA_L y ΔA_J dados por Clarke y Glew (1980).

Los valores de A_o^L para las estructuras fcc y bcc se han calculado cada 5°C. Los resultados se encuentran en la tabla VI.1. La variación con la temperatura se representa en la figura 6.2. Los datos empleados para las propiedades volúmicas del agua son los ya citados de Keil (1967). El cálculo del error de A_o^J mediante la relación (6.2.9) indica que las pendientes límites pueden darse con dos cifras decimales.

En la figura 6.3 se representan en tantos por ciento la diferencia entre los valores de A_o^J calculados utilizando los valores $\varepsilon = \varepsilon(T)$ de diversos autores y los del presente trabajo. Las discrepancias son mucho mayores que las correspondientes al caso de A_o^L . Pueden llegar hasta el 30% e incluso ser mayores (véase la figura 6.3, los puntos "□"). Es-

t(°C)	A_o^J (fcc)	A_o^J (bcc)
0	1.74	1.61
5	1.87	1.73
10	2.01	1.86
15	2.16	2.00
20	2.32	2.15
25	2.49	2.30
30	2.67	2.47
35	2.86	2.64
40	3.05	2.82
45	3.26	3.01
50	3.47	3.21
55	3.69	3.41
60	3.92	3.62
65	4.15	3.84
70	4.39	4.06
75	4.64	4.29
80	4.90	4.53
85	5.16	4.77
90	5.43	5.02
95	5.70	5.27
100	5.98	5.53

Tabla VI.1.- Valores de la pendiente límite A_o^J (calthK⁻¹mol^{-4/3}kg^{1/3}) en función de la temperatura para las estructuras fcc y bcc.

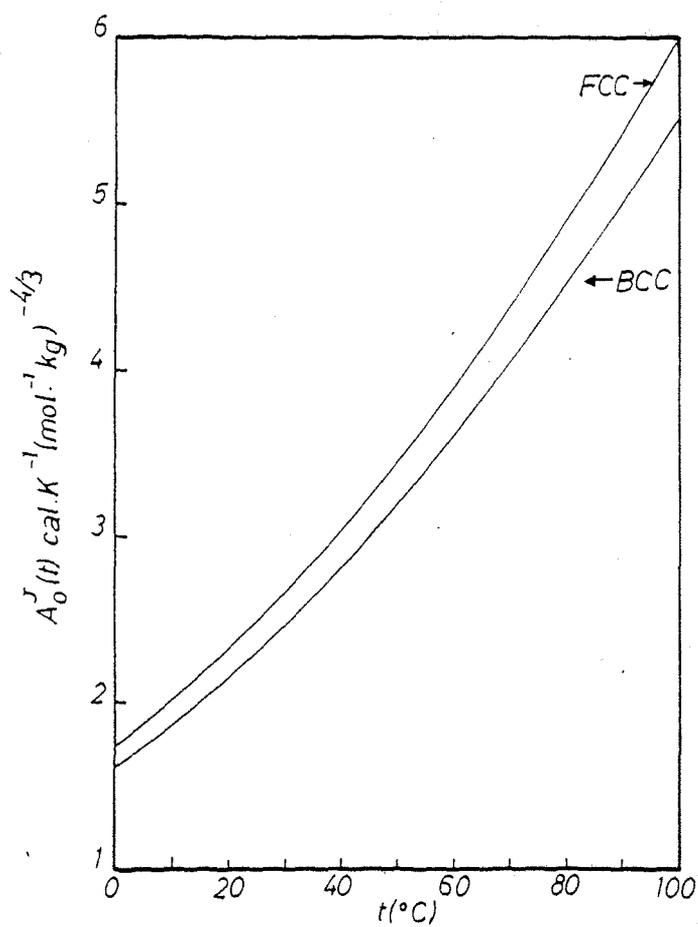


Fig. 6.2.- Variación con la temperatura de la pendiente límite de C_p^E , A_0^J , para las dos estructuras consideradas en este trabajo (fcc y bcc).

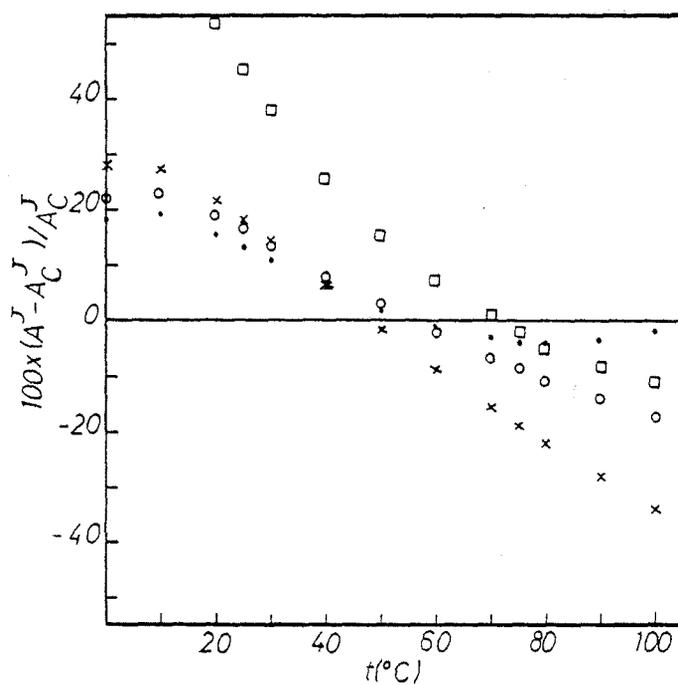


Fig. 6.3.- Discrepancia (en %) de los valores de A_0^J (fcc) calculados con los datos de ϵ , $(\partial\epsilon/\partial T)_P$ y $(\partial^2\epsilon/\partial T^2)_P$ de diferentes autores con respecto a los obtenidos en este trabajo.

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

te comportamiento muestra la influencia que tiene la procedencia de los diferentes valores de ϵ sobre A_0^J o más correctamente sobre las derivadas respecto de la temperatura $\partial\epsilon/\partial T$ y $\partial^2\epsilon/\partial T^2$ (Philip y Desnoyers, 1972).

Una vez calculadas las A_0^J deberíamos proceder a la posible comprobación experimental de la validez de la ley límite para $C_{p,\phi}$. Este tipo de análisis no ha sido realizado con anterioridad. En un primer estudio sólo lo consideraremos las disoluciones acuosas de NaCl a 25°C por haber sido ampliamente estudiadas. En un futuro podrá ser extendido al análisis del comportamiento límite si es necesario cuando los datos experimentales disponibles lo permiten.

La ley límite para $C_{p,\phi}$ se escribirá, teniendo en cuenta (6.1.1) y (6.2.4) en la forma:

$$C_{p,\phi} = C_{p,\phi}^{\circ} + A_0^J m^{1/3} \quad (6.2.10)$$

De este modo, la representación de $C_{p,\phi}$ en función de $m^{1/3}$ deberá ser lineal con pendiente A_0^J e intersección $C_{p,\phi}^{\circ}$ en $m=0$. Una posible dificultad en la verificación de (6.2.10) procede de los errores y de la dispersión asociada a $C_{p,\phi}$ acerca de $m=0$ (véase la figura 6.1).

En la figura 6.4 se muestran los resultados obtenidos utilizando los datos tabulados por Parker (1965). Como se observa los últimos cuatro puntos muestran un comportamiento lineal en $m^{1/3}$. En cuanto al valor numérico de la pendiente experimental, obtenida ajustando los puntos experimentales, es del orden de magnitud correcto frente a la teórica (fcc). La diferencia, sin embargo, es del 9%. A la vista de los resultados se puede indicar que los datos experimentales para el NaCl a 25°C cuando $m \rightarrow 0$ parecen acercarse al comportamiento límite. Una conclusión más definitiva debe descartarse, ya que el método empleado por Parker para obtener los valores de $C_{p,\phi}$ suavizados cerca de $m=0$, ha sido criticado por otros autores (Navoselov y Mishchenko, 1971; Latysheva, 1973). Así pues, el tratamiento de los datos puede haber enmascarado la pendiente real que resultaría al tratar los datos directos en el caso de que hubiéramos reducido la dispersión experimental. Con todo, en este capítulo, emplearemos para A_0^J , el valor teórico obtenido a cada temperatura de interés (tabla VI.1).

6.3.- EXPRESION GENERAL DE $C_{p,\phi}$ EN TODO EL DOMINIO DE CONCENTRACIONES

A medida que la concentración aumenta se deben tener en cuenta todas las interacciones que existen en la disolución y su efecto en la dependencia con la molalidad de $C_{p,\phi}$. Para ello utilizaremos la expresión general de $L_{\phi}(T, p, m)$ (ecuación 5.5.24), la cual con la ayuda de la relación (6.1.1) nos lleva a la siguiente expresión para $C_{p,\phi}$:

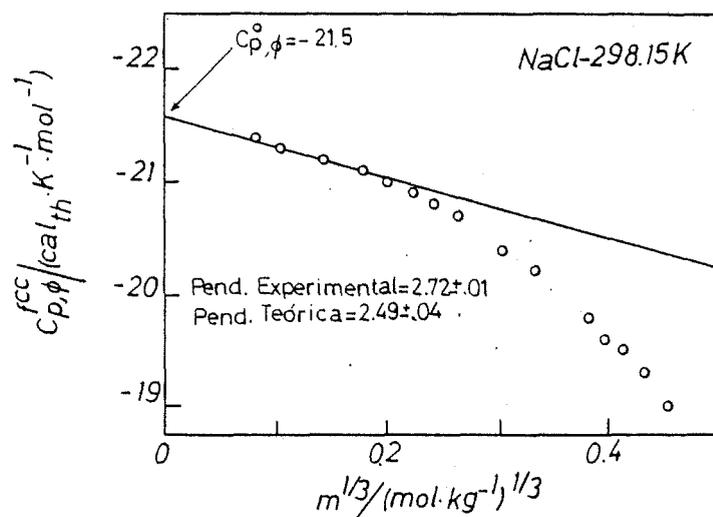


Fig. 6.4.- Comportamiento de $C_{p,\phi}$ del NaCl (298.15 K) a bajas concentraciones. Los datos de Parker (1965) a medida que $m \rightarrow 0$ parecen acercarse al comportamiento límite. Las pendientes experimental y teórica difieren en un 9%; (—) recta ajustada a los datos experimentales. La recta es de la forma $C_{p,\phi} = C_{p,\phi}^0 + P m^{1/3}$ donde P es la pendiente experimental.

$$\begin{aligned}
C_{p,\phi} = C_{p,\phi}^{\circ} + \sum_{j=0}^{\infty} A_j^J(T,p) m^{j+1/3} - \nu RT^2 \left(\frac{\partial^2 B}{\partial T^2} \right)_p F_1(T,p,m) - \\
- 2\nu RT^2 \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_p \left\{ \frac{F_1(T,p,m)}{T} + F_2(T,p,m) \right\} - \\
- \nu RT^2 B \left\{ \frac{2}{T} F_2(T,p,m) + F_3(T,p,m) \right\} \quad (6.3.1)
\end{aligned}$$

con:

$$A_j^J(T,p) = \left(\frac{\partial A_j^L(T,p)}{\partial T} \right)_p \quad (6.3.2)$$

$$\begin{aligned}
F_3(T,p,m) = \left(\frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_{p,m} = \frac{1}{m} \int_0^m \left(\frac{\partial^2 c}{\partial T^2} \right)_{p,m} dm = \\
= \frac{1}{m} \int_0^m c \left[\alpha^2 - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_{p,m} \right] dm \quad (6.3.3)
\end{aligned}$$

Los restantes términos son de significado ya conocido.

Teniendo en cuenta las relaciones de recurrencia para A_j (ecuaciones 5.5.25) se tendrán para A_j (véase la ecuación 6.3.2) las ecuaciones:

$$\left(\frac{\partial A_0^L}{\partial T} \right)_p = A_0^J = \left(\frac{\partial C_0}{\partial T} \right)_p \quad (6.3.4)$$

$$\left(\frac{\partial A_1^L}{\partial T} \right)_p = A_1^J = \left(\frac{\partial D_0}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial C_1}{\partial T} \right)_p \quad (6.3.5)$$

$$\left(\frac{\partial A_j^L}{\partial T} \right)_p = A_j^J = \left(\frac{\partial E_{j-2}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial D_{j-1}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial C_j}{\partial T} \right)_p \quad (6.3.6)$$

Utilizando las expresiones detalladas de C_j , D_j y E_j obtenidas en el capítulo anterior (ecuaciones 5.5.28 y 5.5.29^j y 5.5.30^j) se obtienen las siguientes expresiones para $\partial C_j / \partial T$, $\partial D_j / \partial T$ y $\partial E_j / \partial T$:

$$(j=0) \left(\frac{\partial C_0}{\partial T} \right)_p = A_o^j \quad (6.3.7)$$

$$(j \geq 1) \left(\frac{\partial C_j}{\partial T} \right)_p = \frac{4}{3} A_o^j \frac{1}{j+4/3} \binom{1/3}{j} \left(\frac{\tilde{B}'}{\rho_o} \right)^j + \frac{4}{3} A_o^L \frac{j}{j+4/3} \binom{1/3}{j} \left(\frac{B'}{\rho_o} \right)^{j-1} \cdot \frac{1}{\rho_o} \left[\left(\frac{\partial \tilde{B}'}{\partial T} \right)_p + \tilde{B}' \alpha_o \right] \quad (6.3.8)$$

$$(j=0) \left(\frac{\partial D_0}{\partial T} \right)_p = -2 \nu RT \frac{A a_1}{7} \rho_o^{1/3} - \frac{a_1}{7} \frac{4}{3} A_o^L - \nu RT^2 \frac{A}{7} \left(\frac{\partial a_1}{\partial T} \right)_p \rho_o^{1/3} \quad (6.3.9)$$

$$(j \geq 1) \left(\frac{\partial D_j}{\partial T} \right)_p = -2 \nu RT \frac{A a_1}{3} \frac{\rho_o^{1/3}}{j+7/3} \binom{1/3}{j} \left(\frac{\tilde{B}'}{\rho_o} \right)^j - \frac{a_1}{3} \frac{4}{3} A_o^L \frac{1}{j+7/3} \binom{1/3}{j} \left(\frac{\tilde{B}'}{\rho_o} \right)^{j-1} - \nu RT^2 \frac{A}{3} \left(\frac{\partial a_1}{\partial T} \right)_p \frac{\rho_o^{1/3}}{j+7/3} \binom{1/3}{j} \left(\frac{\tilde{B}'}{\rho_o} \right)^j - \nu RT^2 \frac{A a_1}{3} \frac{\rho_o^{1/3}}{j+7/3} \binom{1/3}{j} \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\tilde{B}'}{\rho_o} \right)^j \right\}_p \quad (6.3.10)$$

$$(j=0) \left(\frac{\partial E_0}{\partial T} \right)_p = -2 \nu RT \frac{A a_2}{10} \rho_o^{1/3} - \frac{a_2}{10} \frac{4}{3} A_o^L - \nu RT^2 \frac{A}{10} \left(\frac{\partial a_2}{\partial T} \right)_p \rho_o^{1/3} \quad (6.3.11)$$

$$(j \geq 1) \left(\frac{\partial E_j}{\partial T} \right)_p = -2 \nu RT \frac{A a_2}{3} \frac{\rho_o^{1/3}}{j+10/3} \binom{1/3}{j} \left(\frac{\tilde{B}'}{\rho_o} \right)^j - \frac{a_2}{3} \frac{4}{3} A_o^L \frac{1}{j+10/3} \binom{1/3}{j} \left(\frac{\tilde{B}'}{\rho_o} \right)^{j-1} - \nu RT^2 \frac{A}{3} \left(\frac{\partial a_2}{\partial T} \right)_p \frac{\rho_o^{1/3}}{j+10/3} \binom{1/3}{j} \left(\frac{\tilde{B}'}{\rho_o} \right)^j - \nu RT^2 \frac{A a_2}{3} \frac{\rho_o^{1/3}}{j+10/3} \binom{1/3}{j} \left(\frac{\tilde{B}'}{\rho_o} \right)^{j-1} \cdot \frac{1}{\rho_o} \left[\left(\frac{\partial \tilde{B}'}{\partial T} \right)_p + \tilde{B}' \alpha_o \right] \quad (6.3.12)$$

La obtención de las expresiones anteriores completa nuestro objetivo de expresar la dependencia de $C_{p,\phi}$ en función de la concentración y la temperatura. En el apartado siguiente estudiaremos el dominio de validez de (6.3.1) utilizando los resultados experimentales de C_p o $C_{p,\phi}$ disponibles para las disoluciones acuosas de NaCl a 25°C. En función de los resultados que se obtengan, el método de análisis de $C_{p,\phi}$ empleando el modelo de Bahe podrá ser ampliado a otros electrolitos y a diferentes temperaturas en forma similar al estudio realizado con las entalpías de dilución y disolución (Capítulo 5).

6.4.- ESTUDIO DE $C_{p,\phi}$ PARA LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE NaCl A 25°C: METODO DE ANALISIS Y RESULTADOS

La comparación de la ecuación (6.3.1) para $C_{p,\phi}$ con la experiencia se realiza utilizando la siguiente expresión a una temperatura y presión dadas:

$$DC_{p,\phi} \equiv C_{p,\phi} - \sum_{j=0}^{\infty} A_j^J m^{j+1/3} + 2\nu RT^2 \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_p \left\{ \dots \right\}_1 + \nu RT^2 B \left\{ \dots \right\}_2 = C_{p,\phi}^{\circ} - \nu RT^2 \left(\frac{\partial^2 B}{\partial T^2} \right)_p F_1(m) \quad (6.4.1)$$

donde las expresiones de los paréntesis $\left\{ \dots \right\}_1$ y $\left\{ \dots \right\}_2$ se deducen a partir de (6.3.1). Según (6.4.1) vemos que la representación de $DC_{p,\phi}$ en función de $F_1(m)$ debería ser una línea recta en el dominio de validez del modelo de Bahe para las capacidades caloríficas. La pendiente es $-\nu RT^2 \left(\frac{\partial^2 B}{\partial T^2} \right)_p$ y la intersección para $m=0$ ($F_1(m)=0$) es $C_{p,\phi}^{\circ}$. Un ejemplo típico de muestra en la figura 6.5 utilizando los datos tabulados por Parker (1965) para el NaCl a 25°C. Los valores de la pendiente y la intersección a $m=0$ se obtienen por medio de un ajuste típico por mínimos cuadrados (sin peso).

La aplicación exhaustiva de (6.4.1) requiere conocer los coeficientes A_j^J en las condiciones ambientales de interés. En nuestro caso, a 25°C, sólo hemos considerado cuatro términos en el desarrollo en serie. Empleando al igual que en el capítulo 5, una estructura tipo fcc para el NaCl, se obtienen los siguientes valores: $A_1^J = .026334$; $A_2^J = 3.3463 \times 10^{-4}$; $A_3^J = -3.60681 \times 10^{-6}$ en las unidades adecuadas. A_0^J ya se ha dado en la tabla VI.1. Los valores de B y $\left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_p$ son conocidos a través de los datos experimentales de la entalpía y el potencial químico (capítulos 4 y 5). Las funciones $F_1(m)$ y $F_2(m)$ ya se han empleado anteriormente. $F_3(m)$ (ecuación 6.3.3), se puede calcular exactamente con la ayuda de la información contenida en los Anexos 1 y 5. Sin embargo, teniendo en cuenta que la validez de la expresión (6.3.1) como máximo será ~ 1.5 m (la de la entalpía) hemos utilizado la siguiente expresión aproximada de $F_3(m)$:

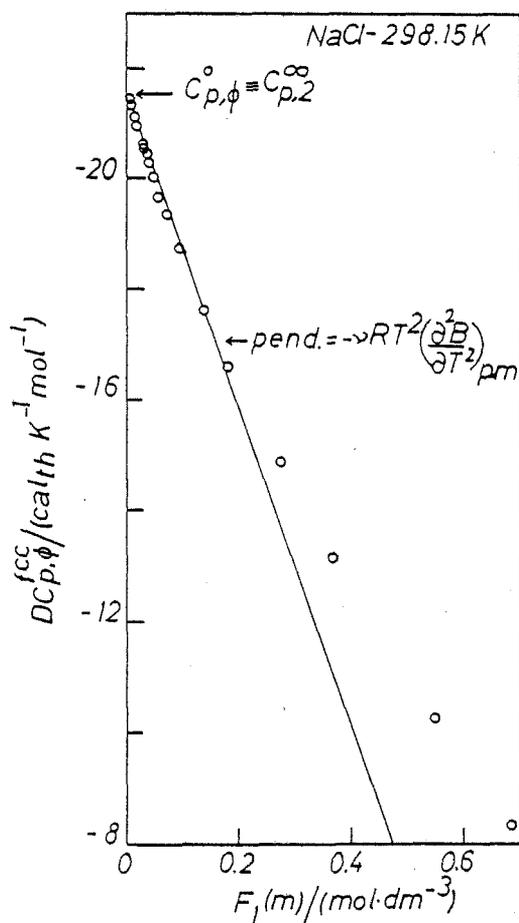


Fig. 6.5.- Ejemplo del método de estudio de los datos experimentales de $C_{p,\phi}$ mediante el modelo de Bahe. La representación de $DC_{p,\phi}^{fcc}$ (ecuación 6.4.1) en función de $F_1(m)$ es lineal en el dominio de validez del modelo. La pendiente es $-RT^2(\partial^2 B / \partial T^2)_{pm}$ y la intersección en el origen vale $C_{p,\phi}^{\circ} \equiv C_{p,2}^{\infty}$. Los datos son de Parker(1965).

$$F_3(T, p, m) \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \rho_0}{\partial T^2} \right)_p m = \frac{1}{2} \rho_0 \left[\alpha_0^2 - \left(\frac{\partial \alpha_0}{\partial T} \right)_p \right] m \quad (6.4.2)$$

Antes de proceder a la obtención de los parámetros $C_{p,\phi}^0$ y $\rightarrow RT^2(\partial^2 B/\partial T^2)$ empleando la expresión (6.4.1) tenemos que calcular $C_{p,\phi}$ con ayuda de la ecuación (6.1.2) a partir de los datos experimentales. A este respecto deben tenerse en cuenta varios aspectos. Existe un gran número de trabajos experimentales recientes (posteriores a 1971 aproximadamente) que suministran directamente los valores de $C_{p,\phi}$ en función de la molalidad. En gran parte las medidas experimentales se realizaron con microcalorímetros tipo Picker (Fortier et al., 1974a; Olofsson, 1979). Sin embargo estudios cuidadosos mostraron ciertas diferencias en los resultados obtenidos con las versiones comerciales frente al prototipo original (Desnoyers et al., 1976; Olofsson, 1979). Estas discrepancias pueden corregirse y para ello se emplea la expresión (Desnoyers et al., 1976; Olofsson, 1979):

$$C_{p,\phi}(\text{corregido}) = C_{p,\phi}(\text{exp})f + (1-f)V_\phi \cdot \sigma_0 \quad (6.4.3)$$

donde V_ϕ es el volumen molar aparente y σ_0 es la capacidad calorífica por unidad de volumen del disolvente puro ($4.1670 \text{ JK}^{-1}\text{cm}^{-3}$ para el agua a 25°C). El parámetro f es un factor de corrección introducido para tener en cuenta las pérdidas de calor entre el elemento calefactor en el calorímetro y el bloque calorimétrico. En principio, depende del tipo de disolución y de la temperatura aunque posteriormente se ha encontrado que la dependencia es muy pequeña (Desnoyers et al., 1976). En este trabajo hemos corregido todos los valores de $C_{p,\phi}$ experimentales cuando era necesario empleando la expresión (6.4.3) con los valores de f adecuados.

Por otra parte las medidas experimentales mas antiguas presentan una ambigüedad por las unidades empleadas que no siempre son fáciles de identificar (diferentes tipos de calorías; véase por ejemplo Stimson, 1955 para las diversas definiciones). Al mismo tiempo los valores de C_p^0 empleados no coinciden en todos los autores. En lo posible, se han intentado corregir todas las diferencias que proceden de las unidades y de valores de C_p^0 antes de proceder al cálculo de $C_{p,\phi}$.

El proceso numérico realizado consistía en el cálculo de $DC_{p,\phi}^{\text{fcc}}$ para los datos de cada referencia por separado y su representación gráfica posterior, en forma análoga a la figura 6.5. Una vez comprobado el dominio de validez del modelo, se procedía a la obtención de los parámetros de interés. En algunos casos se variaba el número de puntos ajustados para poder precisar mejor los resultados (valor de la pendiente, m_{max} , etc.). Todas las referencias empleadas en el análisis de $C_{p,\phi}$ a 25°C para el NaCl se encuentran en el Anexo 6 y el resumen de los resultados obtenidos se muestra en la tabla VI.2. En esta sólo aparecen los resultados correspondientes a las referencias que emplearemos en la discusión. El resto de la bibliografía no se ha considerado en el análisis final debido en unos casos a la

Referencia	Fig.	m_{\min} ^a	m_{\max} ^b	Pendiente ^c	$C_{p\phi}$ ^d	$C_{p\phi}$ ^e	r ^f	$\frac{g}{\sigma}(\text{DC}_{p\phi}^{\text{fCC}})$	N^h
Parker (*) (1965)	6.5	5.55×10^{-4}	.37	$28.3 \pm .7$	$-21.50 \pm .04$	-21.5	-.9952	.14	20
(1)	6.6	.03779	.43643	$20.4 \pm .6$	$-19.51 \pm .08$	$-20.00 \pm .07$	-.9928	.16	19
(2)	-	.03779	.70458	$19.0 \pm .6$	$-19.38 \pm .09$	" "	-.9913	.21	20
(3)	6.7	.0411	.5919	$21.2 \pm .9$	$-20.3 \pm .1$	-21.1	-.9937	.24	9
(3) (**)	6.8	.0411	.7494	$20.5 \pm .7$	$-20.2 \pm .1$	" "	-.9959	.24	10
(3) (***)	6.9	.0812	.5671	$23.3 \pm .7$	$-20.9 \pm .1$	-23.3	-.9982	.14	6
(4) (&)	6.10	.0812	.6886	$22.2 \pm .7$	$-20.7 \pm .2$	$-21.2 (\#)$	-.9973	.20	7
(5)	-	.1	.36079	25.5 ± 1.5	$-21.3 \pm .2$	-23.3	-.9964	.23	4
(6)	-	.07924	.5018	20.2 ± 2.3	$-19.7 \pm .3$	-20.2	-.9528	.35	10
(7) (\$) (\$\$)	6.11	.07924	.8741	18.5 ± 1.7	$-19.5 \pm .2$	" "	-.9639	.36	11
(7) (\$\$)	6.12	.07924	.2594	$18.1 \pm .8$	$-19.5 \pm .2$	" "	-.9899	.33	13
(8) (£)	6.13	.01126	.4076	23.7 ± 1.8	$-20.2 \pm .2$	$-20.5 (1m)$	-.9743	.36	11
(8) (£)	6.14	.01126	.503	21.8 ± 1.0	$-20.2 \pm .1$	$-20.6 (6m)$	-.9887	.35	13
(9) (£)	6.15	.0851	.46770	$18.7 \pm .6$	$-19.54 \pm .08$	$-20.22 \pm .10$	-.9953	.13	11
(10) (£)	6.16	.06333	.7770	$19.5 \pm .4$	$-19.65 \pm .05$	$-20.20 \pm .07$	-.9981	.10	12
(11) (£)	6.17	.06333	.42086	$18.4 \pm .3$	$-19.56 \pm .05$	" "	-.9987	.13	15
(12) (£)	6.18	.06662	.6520	$20.0 \pm .5$	$-19.50 \pm .05$	$-20.0 \pm .1$	-.9974	.08	10
(13) (£)	-	.06662	.3602	$18.6 \pm .4$	$-19.41 \pm .06$	" "	-.9979	.14	12
(14) (£)	6.19	.00999	.7199	22.3 ± 1.5	$-20.2 \pm .1$	-19.7	-.9862	.24	8
(15) (£)	-	.00999		$20.1 \pm .7$	$-20.1 \pm .1$	" "	-.9950	.24	10

Tabla VI.2.- Resultados obtenidos en el análisis de $C_{p\phi}$ para las disoluciones acuosas de NaCl a 25°C. Cuando se han corregido los datos experimentales de $C_{p\phi}$ con la ayuda de la ecuación (6.4.3), se indica el valor de f empleado. El significado de las cabeceras de cada columna es el siguiente: a) m_{\min} (mol.kg⁻¹) es la molalidad más baja cubierta en el ajuste; b) m_{\max} (mol.kg⁻¹) es la molalidad más alta considerada; c) $(-\rightarrow RT)^2 (\partial B / \partial T^2)_p$ a 25°C en cal_{th}K⁻¹mol⁻²dm⁻³; d) $C_{p\phi}^o$ a 25°C en cal_{th}K⁻¹mol⁻¹; e) Valores de $C_{p\phi}$ a 25°C en las mismas unidades que en d, obtenidas en las referencias originales. Generalmente se extrapolaron empleando diversas formas de la teoría de Debye-Hückel; f) coeficiente de regresión del ajuste; g) $\sigma(\text{DC}_{p\phi}^{\text{fCC}})$, desviación standard del ajuste en cal_{th}K⁻¹mol⁻¹; h) Número de puntos empleados en cada ajuste por mínimos cuadrados.

(*).-Valores tabulados; (**).-Valores experimentales; (***).-Valores redondeados, tabla VII de su trabajo; (#).-Valor calculado por Fortier et al. Referencia 4; (&).-Valores corregidos, f=1.020; (\$) (\$\$).-Valores corregidos (f=1.020) del "Flow Calorimeter 1"; (\$\$).-Valores corregidos (f=1.043) del "Flow Calorimeter 2"; (£).-Valores corregidos, f=1.012. T=297.3 K.

dispersión experimental, o en otros, a que el rango de concentraciones considerado era superior al de validez del modelo de Bahe. En las figuras 6.6 a la 6.19 pueden verse representados los puntos experimentales junto con las rectas ajustadas empleando la ecuación (6.4.1). Las representaciones gráficas se corresponden con los resultados de la tabla VI.2.

6.5.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA $C_{p,\phi}$ DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE NaCl A 25°C

Como se deduce de los resultados expuestos en la tabla VI.2, así como del comportamiento $DC_{p,\phi}^{CC}$ que se muestra en las figuras 6.6 a 6.19, el dominio de validez (m_{max}) del modelo de Bahe para $C_{p,\phi}$ está comprendido entre 0.5-0.8 m. Es mucho menor que el obtenido para el coeficiente de actividad ($\sim 5m$) y aproximadamente la mitad del de la entalpía ($\sim 1.5 m$). Esto nos corrobora la afirmación realizada en el apartado 6.1, acerca de la mayor sensibilidad de C_p frente a la entalpía. Además, podemos afirmar la necesidad de utilizar el mayor número posible de magnitudes termodinámicas diferentes para acotar con más precisión los límites reales de validez de un determinado modelo microscópico.

El cambio en m_{max} (o el número de puntos considerado en cada ajuste) tiene poca influencia en σ , r y también en $C_{p,\phi}$ ($< .05\%$). Sin embargo, el valor de la pendiente ($\sim \partial^2 B / \partial T^2$) depende sensiblemente ($\geq 3\%$) del valor escogido para m_{max} , variando de unos autores a otros.

Los valores de $C_{p,\phi}^o$ obtenidos extrapolando con el modelo de Bahe (ecuaciones 6.3.1 y 6.4.1) son siempre inferiores (con la excepción del obtenido por Picker et al, 1971) a los valores originales obtenidos extrapolando con la ayuda de diferentes versiones de la teoría de Debye-Hückel. La diferencia $C_{p,\phi}^o(\text{Bahe}) - C_{p,\phi}^o(\text{original})$ varía entre el 1.5-4% dependiendo de la referencia. Estas discrepancias están asociadas al comportamiento problemático de $C_{p,\phi}$ a bajas concentraciones (véase el apartado 6.1 y la figura 6.1), así como al tipo de extrapolación realizado (Novoselov y Mishchenko, 1971; Larysheva, 1973). Al contrario con lo observado con $\Delta \bar{H}_S^o$, para $C_{p,\phi}$ quedan claras las diferencias entre los tipos de extrapolación a $m=0$ a pesar de las dificultades existentes en su realización.

Considerando, para una misma referencia, idénticos (aprox.) valores de m_{max} , la dispersión en $-\nu RT^2(\partial^2 B / \partial T^2)$ se sitúa entre el 3-4%. Si excluimos los datos de Randall y Rossini así como los de Parker. Para estos autores los valores de $C_{p,\phi}^o$ son anómalamente elevados llevando consigo la aparición de unas pendientes muy discrepantes con respecto al resto. El signo de $\partial^2 B / \partial T^2$ (< 0) a 25°C coincide con el comportamiento que se observa en la figura 5.50 para $(\partial B / \partial T)$ en función de la temperatura.

Para una mejor determinación de los valores de m_{max} , $C_{p,\phi}$ y $-\nu RT^2(\partial^2 B / \partial T^2)$ para el NaCl a 25°C se calcularon unos nuevos valores de $C_{p,\phi}$ utilizando la expresión recomendada como patrón por Desnoyers et al., 1976; (referencia 9 del Anexo 6) para la cantidad $10^3 \Delta \sigma / \sigma_o$ m :

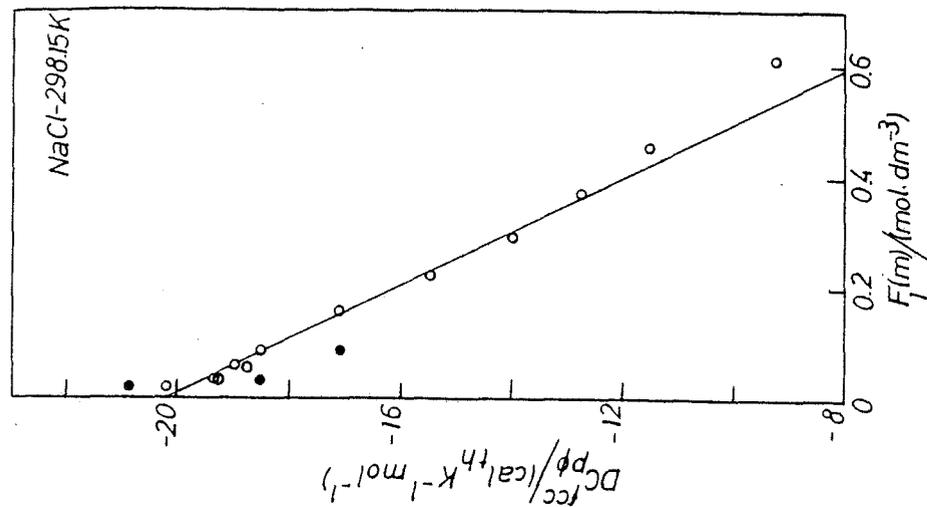


Fig. 6.7

Los puntos • no se han empleado en el ajuste.

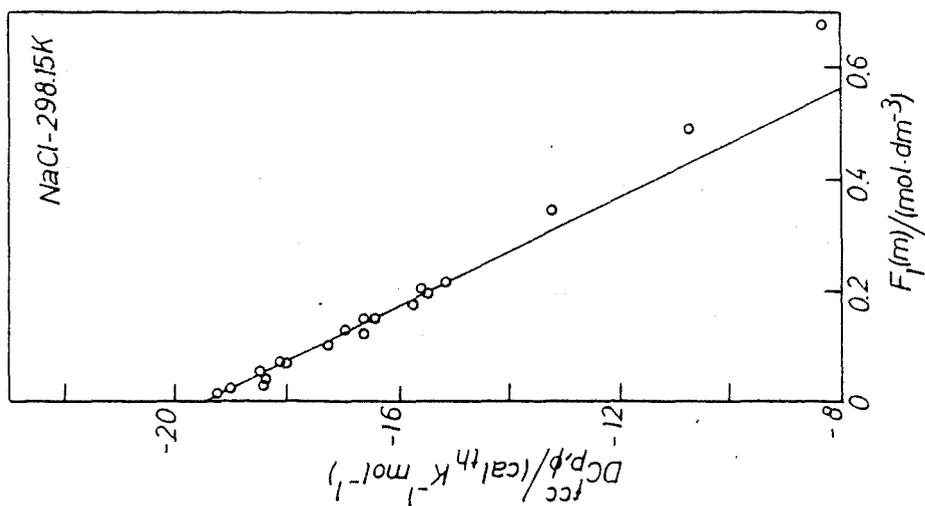


Fig. 6.6

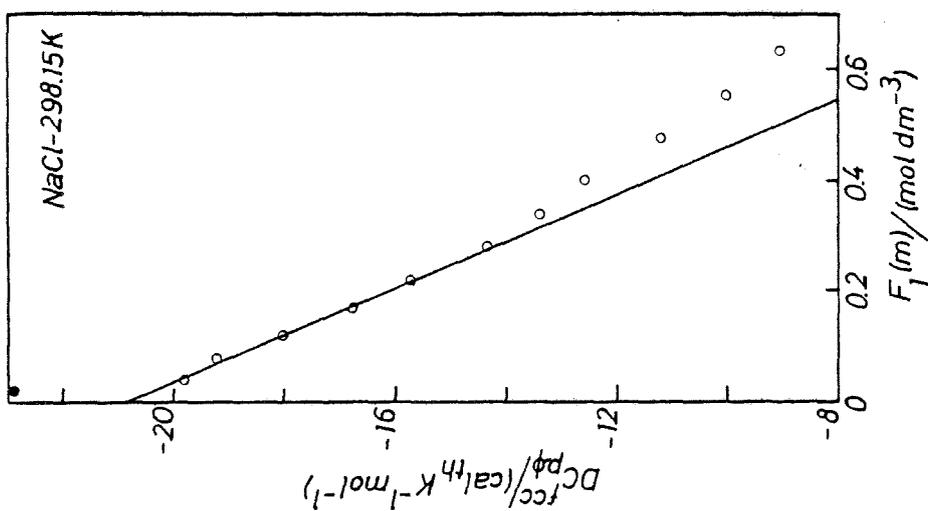


Fig. 6.8.- El punto • no se ha considerado.

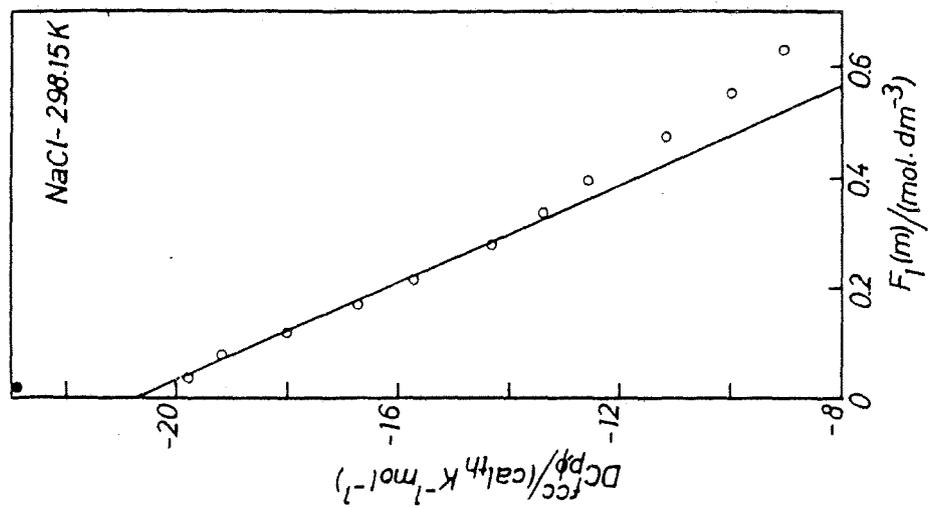


Fig. 6.9.- El punto • no se ha considerado.

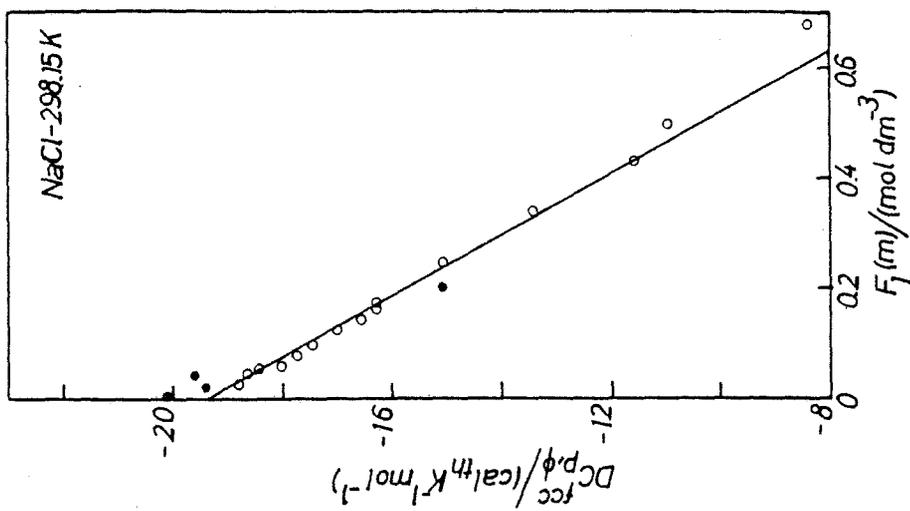


Fig. 6.11.- Los puntos \bullet no se han utilizado en el ajuste.

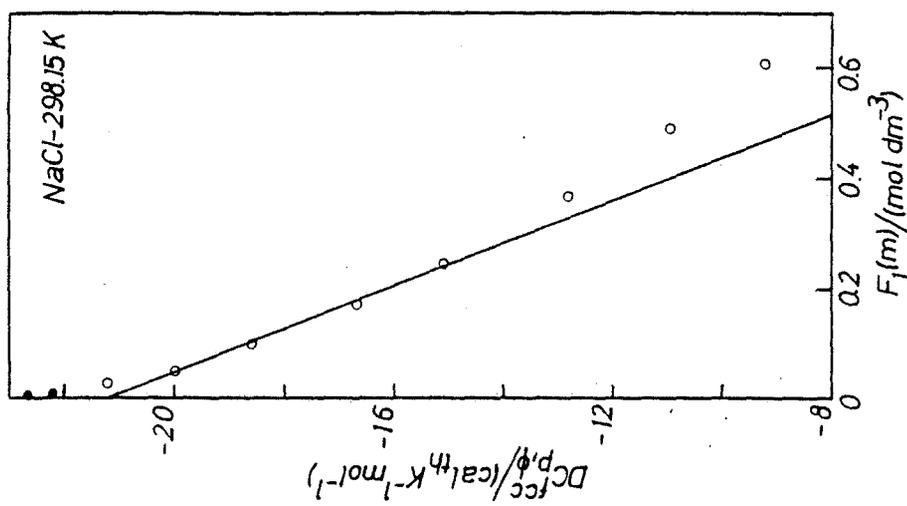


Fig. 6.10.- Los puntos \bullet no se han utilizado en el ajuste.

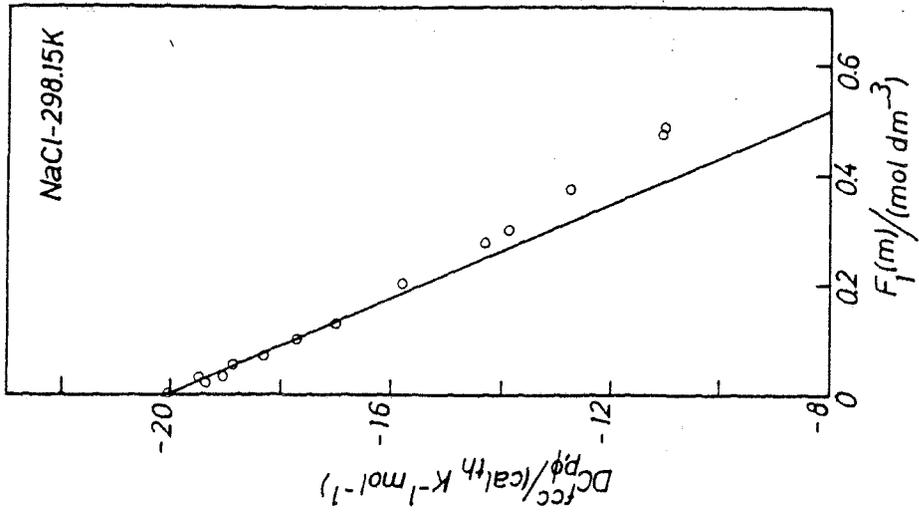


Fig. 6.13

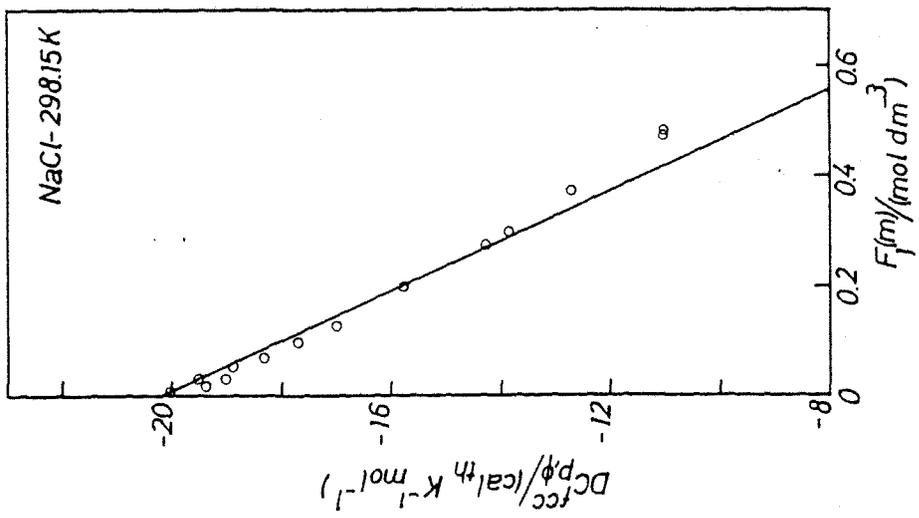


Fig. 6.12

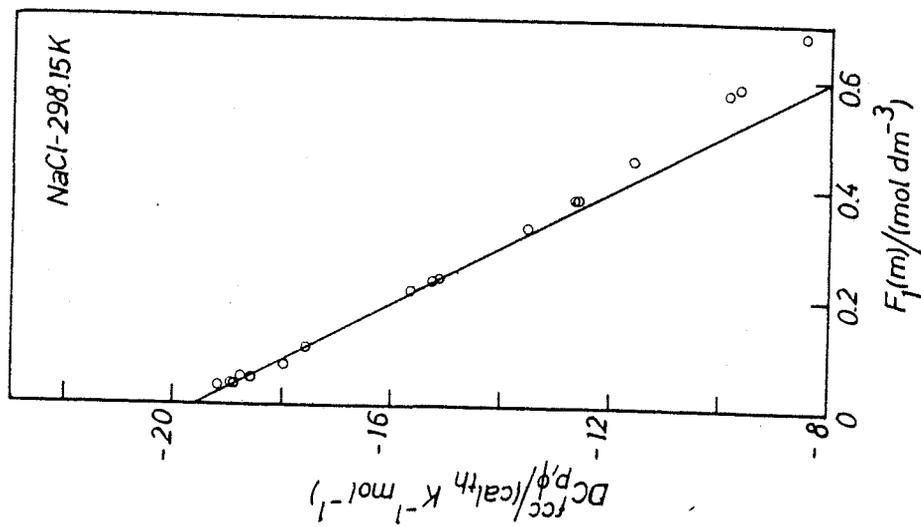


Fig. 6.15

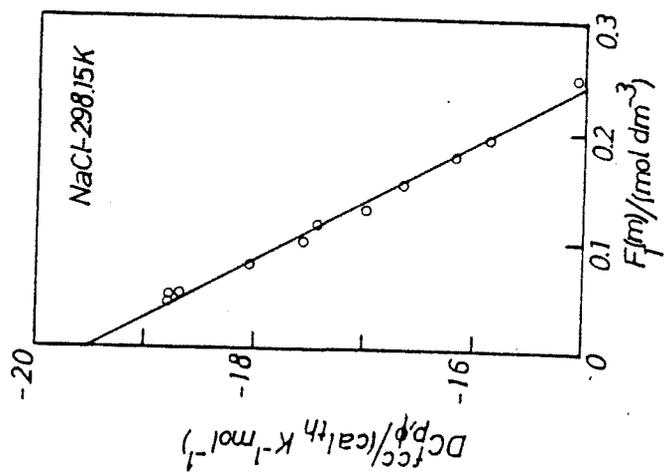


Fig. 6.14

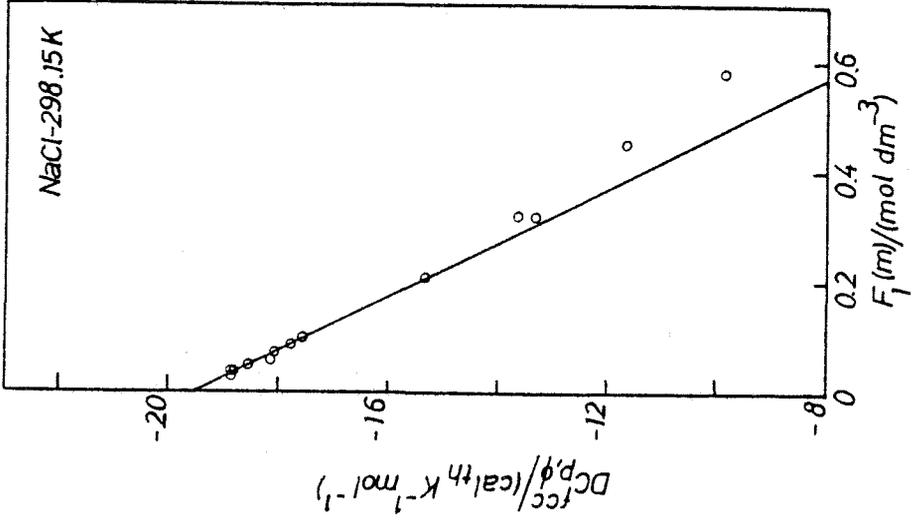


Fig. 6.17

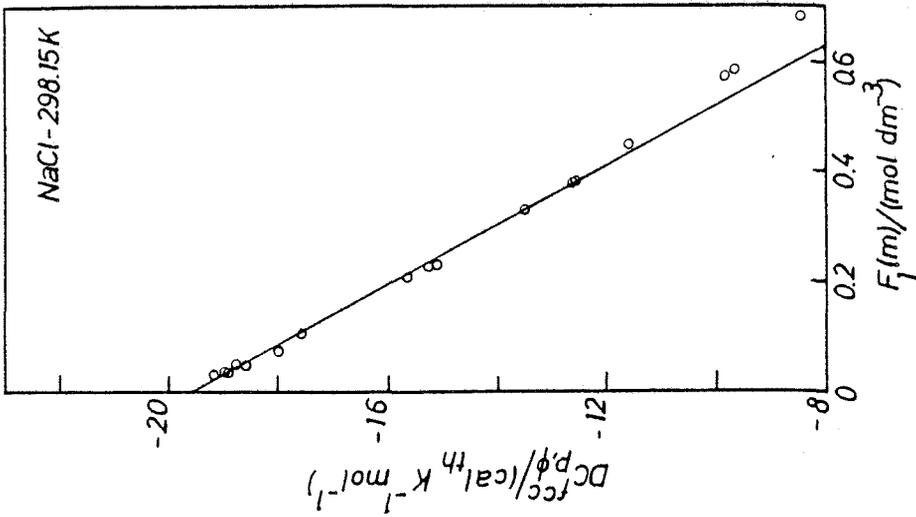


Fig. 6.16

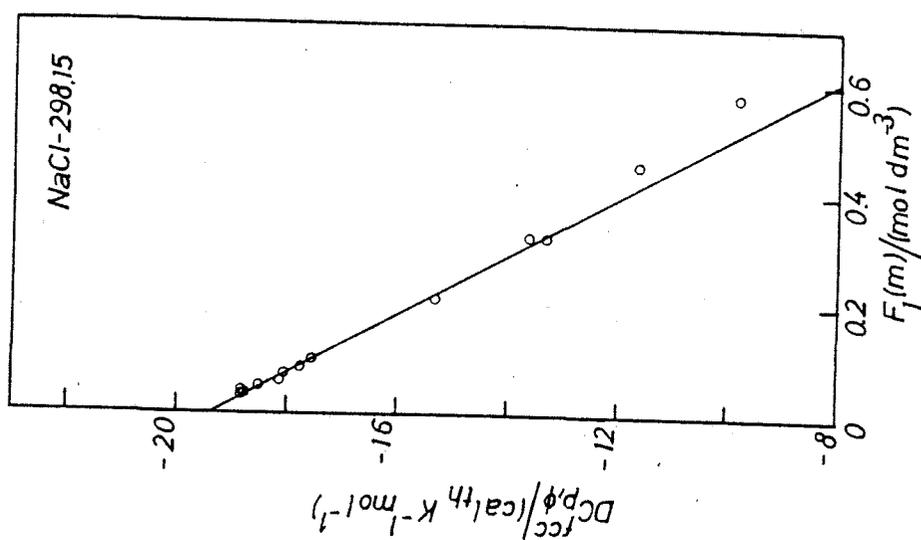


Fig. 6.18

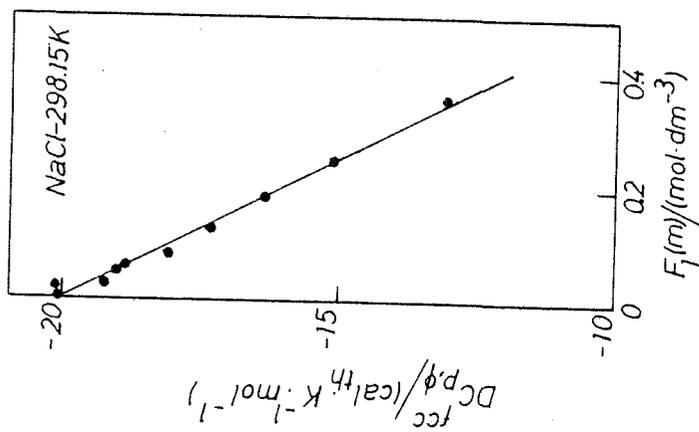


Fig. 6.19.- Los puntos experimentales se determinaron realmente a 293.15 K.

$$\frac{10^3 \Delta \sigma}{\sigma_0 m} = -35.819 + 11.289 m - 2.987 m^2; \quad m \leq 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (6.5.1)$$

donde $\Delta \sigma$ es la diferencia entre la capacidad calorífica por unidad de volumen de la disolución y la correspondiente del líquido de referencia (en este caso al disolvente puro) con capacidad calorífica por unidad de volumen, σ_0 . Los valores de $C_{p,\phi}$ en función de la molalidad, se calcularon a través de la relación siguiente (Desnoyers et al, 1976):

$$C_{p,\phi} = \left(M_2 + \frac{1000}{m} \right) C_p^0 \left\{ \frac{\Delta \sigma}{\sigma_0} + 1 \right\} \frac{\rho_0}{\rho} - \frac{1000}{m} C_p^0 \quad (6.5.2)$$

Para $\rho = \rho(m, T)$ se empleó la expresión propuesta recientemente por Lo-surdo et al. (1982) obtenida empleando los mejores datos de la literatura:

$$10^3 (\rho - \rho_0) / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=0}^k A_{ij} (T/k - 273.15)^j (m/m^0)^{(i+1)/2} \quad (6.5.3)$$

donde A_{ij} son unos coeficientes conocidos y m^0 es igual a $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Los valores finales de $C_{p,\phi}$ se dan en la tabla VI.3 y en la figura 6.20 se representan los puntos calculados de $DC_{p,\phi}^{fCC}$ en función de $F_1(m)$ junto con la recta obtenida por medio del modelo de Bahe.

Los resultados obtenidos en este caso son:

$$\left. \begin{aligned} N=12; \quad m_{\max} &= 0.6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ -\rightarrow RT^2 \left(\frac{\partial^2 B}{\partial T^2} \right)_p &= (19.0 \pm .1) \text{ cal}_{\text{th}} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^3 \\ C_{p,\phi}^0 &= (-19 \pm .02) \text{ cal}_{\text{th}} \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ r &= -.9998 \quad ; \quad \sigma(DC_{p,\phi}^{fCC}) = \pm .04 \text{ cal}_{\text{th}} \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (6.5.4)$$

Los pequeños márgenes de error obtenidos son debidos a la utilización de expresiones analíticas. Sin embargo podemos estimar mejor los márgenes de fiabilidad de los valores numéricos. Considerando unicamente los valores que aparecen en la tabla VI.2 con $m_{\max} \sim 0.6$ (Sin considerar los ya citados de Randall & Rossini y Parker) se obtienen, al realizar los promedios, los siguientes resultados:

$C_{p,\phi}/(\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$	m/m°
-76.09	.05
-73.43	.10
-70.91	.15
-68.50	.20
-66.19	.25
-63.95	.30
-61.80	.35
-59.72	.40
-57.71	.45
-55.77	.50
-53.90	.55
-52.11	.60
-50.37	.65
-48.71	.70
-47.12	.75
-45.59	.80
-44.13	.85
-42.73	.90
-41.40	.95
-40.14	1.00

Tabla VI.3.- Valores de $C_{p,\phi}$ para las disoluciones acuosas de NaCl a 25°C. Se han obtenido utilizando la curva patrón (ecuación 6.5.1), dada por Desnoyers et al. (1976) junto con la ecuación (6.5.3) para la densidad, tomada de LoSurdo et al. (1982); $m^\circ = 1 \text{ mol/kg}$.

$$\begin{aligned}
 \rightarrow RT^2 \left(\frac{\partial^2 B}{\partial T^2} \right)_p &= (20 \pm 1) \text{ cal}_{th} \text{ k}^{-1} \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^3 \\
 C_{p,\phi}^{\circ} &= -19.8 \pm .4 \text{ cal}_{th} \text{ k}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\
 (m_{\max} &\sim 0.6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \rightarrow RT^2 \left(\frac{\partial^2 B}{\partial T^2} \right)_p \\ C_{p,\phi}^{\circ} \\ (m_{\max} \sim 0.6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \end{aligned}} \right\} (6.5.5)$$

Los valores anteriores pueden considerarse como los más satisfactorios para el NaCl a 298.15 K (25°C).

Los resultados anteriores, expresan la conveniencia y el gran interés de extender el análisis de $C_{p,\phi}$ mediante el modelo de Bahe. Así, en primer lugar, deberán considerarse el resto de los haluros alcalinos a 25°C y, posteriormente, el efecto de la temperatura sobre $C_{p,\phi}$. Este análisis, restringirá sin duda los dominios de validez del modelo de Bahe obtenidos en el capítulo anterior.

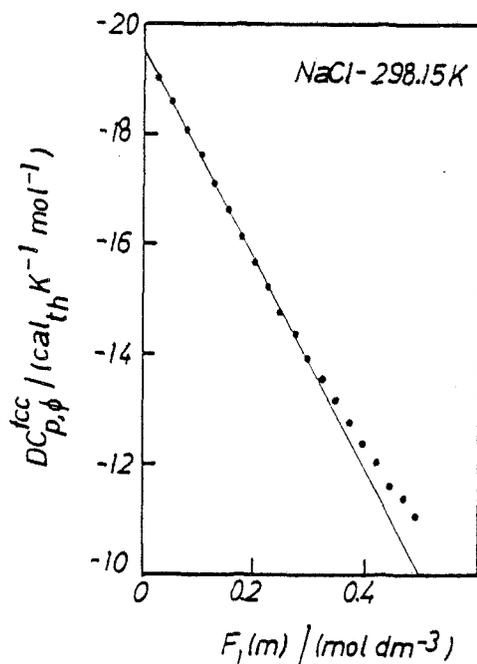


Fig. 6.20

7. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN TERMINOS DE LAS HIPOTESIS DEL MODELO DE BAHE: POSIBLES EXTENSIONES DE LA TEORIA

7.1.- INTRODUCCION

A lo largo de los capítulos anteriores, hemos ido obteniendo las expresiones de las diferentes propiedades termodinámicas de la disolución iónica. Para ello, hemos empleado el modelo de Bahe, que parte de unas hipótesis determinadas (Cap. 2.). Mediante la comparación con la experiencia hemos determinado los dominios de validez del modelo. Como consecuencia, tenemos una información sobre el efecto de la temperatura, concentración, naturaleza del soluto, etc., hasta la molalidad máxima para la cual el modelo es satisfactorio.

Nuestro estudio no sería completo si no intentáramos relacionar la información obtenida con las hipótesis del modelo de Bahe y las aproximaciones que se han tenido que realizar en la elaboración final del mismo. Además, lo que es más importante, este análisis final permitirá extender la validez de este modelo y otros análogos a él.

En este capítulo presentamos este análisis, que no pretende ser ni exhaustivo ni definitivo aunque nos indica una línea del trabajo futuro. En el apartado siguiente (7.1) discutiremos la hipótesis de cuasicristalinidad del modelo y su integración con otros tipos de tratamiento (tipo Debye-Hückel y los basados en las funciones de distribución radial).

A continuación (apartado 7.2), discutiremos las interacciones entre los iones en la disolución y la mejor introducción del efecto del disolvente en las mismas. Finalmente (apartado 7.3), como conclusión de los dos apartados anteriores, resumiremos los aspectos que deben ser analizados con más detalle para mejorar la calidad del modelo como representación de la disolución iónica.

7.2.- SOBRE LA HIPOTESIS DE CUASICRISTALINIDAD

Una de las hipótesis realizadas en el modelo de Bahe se refiere a la distribución iónica en la disolución. Se supone que es análoga a la de un cristal y la distancia entre los iones es función de la concentración. El propio Bahe la considera como una estructura regular pero distorsionada por la agitación térmica. Sin embargo, a la hora del tratamiento del modelo se trabaja como si fuera una red perfecta. El estudio de la posible validez de esta hipótesis desde el punto de vista termodinámico, debe

realizarse en unas condiciones bien determinadas. A concentraciones bajas las interacciones son puramente coulombianas y es lícito sustituir la constante dieléctrica del medio por la del disolvente puro. Las discrepancias que se observan serán debidas principalmente a la hipótesis de cuasicristalinidad.

A partir de los resultados de los calores de dilución a bajas concentraciones (capítulo 5), deducimos la influencia del tipo de soluto (a 25°C) sobre la validez del modelo frente al de Debye-Hückel que presupone un "orden" iónico menos elevado. Como la temperatura es común a todas las disoluciones, parece razonable suponer que es el disolvente el agente estabilizador de los iones en la disolución. El carácter altamente estructurado del agua parece corroborar esta afirmación. El efecto perturbador de los iones en la estructura del disolvente sería la causa de la "pérdida" del orden iónico. Este aspecto ya ha sido considerado por Frank y Evans (1945) en su clasificación de los iones en "structure breakers" y "structure makers" (iones que "rompen" o "favorecen" la estructura del disolvente). También es de notar los trabajos de Vdovenko et al. (1968a, 1968b) donde estudian los efectos del campo eléctrico del ión sobre la estructura del disolvente. Para disoluciones en disolventes menos "estructurados" que el agua la validez de la hipótesis de cuasicristalinidad todavía puede ser menor. Este hecho podrá analizarse con detalle estudiando las propiedades termodinámicas de las disoluciones de electrolitos en disolventes no acuosos o mixtos (agua-disolvente no acuoso).

El efecto estabilizador del disolvente queda más patente si consideramos el análisis de los calores de dilución (a $m \rightarrow 0$) para el NaCl y el KCl en función de la temperatura. Como ya hemos mencionado (Capítulo 5), a temperaturas menores que 30-40°C se obtiene un comportamiento de cuasi-red (ordenado) mientras que a temperaturas mayores el sistema tiende a una configuración más desordenada (tipo Debye-Hückel). El efecto del disolvente en la distribución iónica y el cambio observado de una configuración a otra, alrededor del intervalo de temperaturas 30-40°C, está relacionado con la aparente "discontinuidad" en varias de las propiedades del agua en este margen de temperaturas (Lee y Hyne, 1973). A temperaturas superiores, el agua se convierte en un líquido polar "normal" (Bradle y Pitzer, 1979) donde el efecto de la temperatura como agente destructor de la estructura del líquido puede ser más efectivo.

De todo lo anterior, deducimos que los límites de validez de la hipótesis de cuasicristalinidad están influenciados por el tipo de soluto, el de disolvente y la temperatura. La configuración iónica de la teoría de Debye-Hückel es la adoptada en caso contrario. Así pues, necesitamos extender la hipótesis del modelo de Bahe para que permita incorporar esta dependencia del "orden" iónico de una forma natural.

Por lo expuesto en el capítulo 3 y en un trabajo anterior (Gómez Estevez, 1981), los modelos de dos-estructuras satisfacen estos requerimientos. Recientemente han aparecido, además, otros tipos de tratamiento que merecen ser tenidos en cuenta dentro de este contexto. En los trabajos de Ruff (Ruff et al., 1981; Ruff, 1982) se construye una función de distribución radial para una estructura cuasicristalina y se impone la condición de que debe llevar a la conocida de Debye-Hückel en el límite de muy bajas concentraciones. Esto le permite obtener una variación continua del "orden"

iónico así como una dependencia con la concentración para la "constante" de Madelung, M . Esta dependencia de M también había sido considerada en el estudio de las sales fundidas (disolución iónica sin "disolvente") por Bloom y Suook (1974). Dentro de este tratamiento, la pendiente límite A dependería de la concentración y sólo a concentraciones moderadas (orden iónico casi perfecto) sería constante. El comportamiento del CsCl y otros solutos (figuras 3.10 y 3.11) podría interpretarse en este sentido. Debido a que Ruff solo considera cargas puntuales, sus resultados deben considerarse solo preliminares ya que a concentraciones moderadas el tamaño del ión no puede despreciarse.

Esta transición de una estructura a otra (Lattice \rightarrow Debye-Hückel) también ha sido obtenida partiendo de un modelo de celdas por Stillinger (1964) dentro de una formulación mecanicoestadística más rigurosa que la empleada en el modelo de Bahe. Sin embargo sólo se consideró un potencial coulombiano con lo cual la extensión a concentraciones moderadas y altas no puede realizarse sin modificar el potencial.

Finalmente analizaremos el tratamiento realizado por Pytkowicz y Johnson (1979), donde introducen un parámetro de orden para tener en cuenta la no perfecta distribución espacial de los iones, ni su correcta localización en cada nudo de la red del ión correspondiente. Los resultados, considerando $\ln f_{\pm}$ para el LiCl, NaCl y el KCl a 25°C, muestran que el parámetro de orden vale $\geq .9$ para molalidades del orden de 0.1 mol/kg. Esto parece justificar los buenos resultados obtenidos con el modelo de Bahe (mediante $\ln f_{\pm}$) para la mayoría de los haluros alcalinos. Su análisis debe ser extendido, en función de la temperatura considerando otras propiedades termodinámicas, en forma análoga al estudio realizado en este trabajo. Hasta que esto se realice, los resultados no pueden considerarse concluyentes.

El desarrollo del modelo de Bahe y otros análogos como el de Ruff (1977), Pytkowicz & Johnson (1979) debe apoyarse además, en una correcta formulación mecanico estadística. Así (Gómez Estévez, estudio preliminar), la aplicación de las teorías de volumen libre (McQuarrie, 1973) al caso que nos interesa muestra, que se desprecian unos términos en la expresión para la energía de interacción (y la función de Helmholtz) que pueden influir en el comportamiento de las propiedades termodinámicas deducidas del modelo, según la concentración.

Disponemos así de unos esquemas dentro de la Mecánica Estadística que permiten formular el modelo de Bahe e introducir el efecto del desorden sobre las propiedades termodinámicas de la disolución, integrándolas con el comportamiento de la teoría de Debye-Hückel.

7.3.- INTERACCION ENTRE LOS IONES EN LA DISOLUCION

El resto de las hipótesis empleadas en el modelo de Bahe se refiere a las interacciones que tienen lugar entre los iones en la disolución y al tipo de medio dieléctrico en el que están situados. La influencia de la distancia en estas interacciones se refleja en el influjo de la concentración en las propiedades termodinámicas de la disolución.

Los resultados obtenidos por medio del análisis de δ_{\pm} , ϕ , $L\phi$ y finalmente $C\rho\phi$ (sólo para el NaCl a 25°C) nos ha permitido obtener la cota de validez del modelo. Observamos una dependencia con el tipo de soluto considerado y para un mismo soluto, con la temperatura. Vamos a intentar correlacionar los resultados con las interacciones supuestas en el modelo de Bahe y las aproximaciones realizadas en el cálculo posterior (véase el capítulo 2).

El efecto de un ión en el medio ya había sido considerado por Frank y Wen (1957) en su célebre trabajo. En la figura 7.1 se observan las tres regiones A, B y C donde las características estructurales del disolvente difieren entre sí. La dificultad estriba en obtener una relación que nos "mida" el efecto de este tipo de comportamiento, sobre magnitudes características como son la constante dieléctrica del medio perturbado, la energía potencial de interacción entre los iones, etc. El método de Bahe se basa en utilizar la expresión (2.1.1) para las fuerzas ponderomotrices.

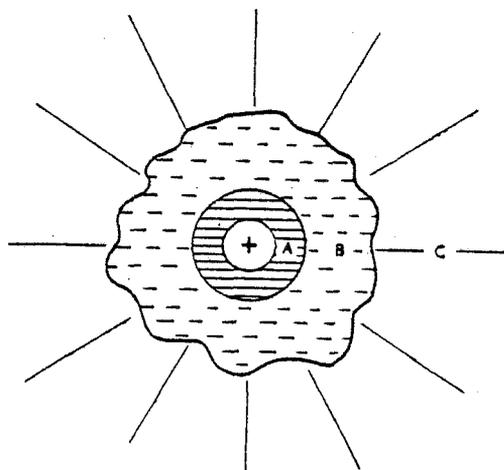


Fig. 7.1.- Modelo de Frank y Wen (1957) para las modificaciones en la estructura del disolvente producidas por un ión. A, región de inmovilización de las moléculas de agua; B, región donde se destruye la estructura normal del disolvente; C, región "normalmente" estructurada del agua.

Consideraremos en primer lugar el término típico de Coulomb. En el cálculo posterior se sustituye la constante dieléctrica del medio por la del disolvente puro. Esta aproximación es buena en dominios muy diluidos pero su bondad decrece al aumentar la concentración. Así para una concentración ~ 2 mol/l, la constante dieléctrica se reduce en un $\sim 20\%$ respecto a la del disolvente puro (Ruff et al, 1980). Además el tipo de dependencia con la concentración varía de unos solutos a otros. Esta información debe ser introducida en forma conveniente dentro del modelo. Ya en trabajos antiguos (véase el "review" de Conway, 1979), se intentó introducir esta dependencia en los modelos para las disoluciones iónicas. Recientemente, también han aparecido trabajos en este sentido (Holub y Kornyshev, 1976, 1982). Sin embargo, la dependencia con la concentración para ξ (Cavell, 1982; Friedman, 1982) debe introducirse dentro de un contexto riguroso (Kornyshev, 1981) y no mediante la mera sustitución de la constante dieléctrica del disolvente puro por la correspondiente a la disolución (Ruff, 1977; Arányi y Liszi, 1981), aunque esta sea una mejor aproximación. A este respecto el método usual del proceso de carga de Debye (o Guntelberg) debe realizarse con cuidado teniendo en cuenta la dependencia con la concentración o carga de los iones (Teitler y Ginsburg, 1956; Dejak y Mazzei, 1957).

El término asociado al $\overline{\text{grad}} \xi$ lleva al parámetro B (véase por ejemplo las expresiones 2.4.7 y 2.4.2). Este parámetro está relacionado con las interacciones entre cada ión y el agua en su alrededor (regiones A y B en la figura 7.1). La termodinámica de la hidratación de los iones (Noyes, 1962) constituye uno de los métodos de estudio de este tipo de interacciones. Noyes en su trabajo, empleaba la ecuación de Born para la entalpía libre de hidratación. Introduce una constante dieléctrica eficaz, ξ_{ef} , que es un tipo de promedio posible de ξ_{local} alrededor de un ión. Siguiendo a Bahe (Bahe y Parker, 1975) hemos estudiado la correlación existente entre ξ_{ef} y B. En efecto, en B aparecen términos del tipo $(d\xi/dr)/\xi^2$ para cada ión. Luego parece adecuado analizar la correlación entre $1/\xi_{ef}^2$ y B. Empleando los valores de Noyes para ξ_{ef} de los diferentes iones junto con los valores de B obtenidos en este trabajo se han obtenido las gráficas que se muestran en la figura 7.2. Podemos ver la relación existente entre los dos tipos de parámetros y el comportamiento anómalo de los fluoruros y las sales de Cs y Br. Un aspecto interesante de las correlaciones obtenidas es la separación clara entre el comportamiento de los cationes y los aniones. Así, ambos B y $1/\xi_{ef}^2$ crecen con el radio cristalográfico del anión (con excepción de los haluros de Cs y Rb). También B así como $1/\xi_{ef}^2$, aumentan a medida que decrece el radio del catión (con excepción de los fluoruros).

También existe una correlación similar entre B y la magnitud $\Delta \langle G \rangle_s$ introducida por Ben-Naim (1975, 1980) a efectos de cuantificar los cambios en la estructura del disolvente por la introducción del soluto (véase la figura 7.3). Otro posible ejemplo del nexo entre B y las interacciones ión-disolvente y su efecto en las interacciones ión-ión se puede ver si tenemos en cuenta lo que sigue: $\partial B/\partial T$ es negativo o muy pequeño (véanse las tablas V.7 y V.8) para aquellas sales que contienen iones considerados "structure makers" (Li^+ , F^-) según la clasificación de Frank y Evans (1945) y positivas, con valores mayores para el resto ("structure breakers").

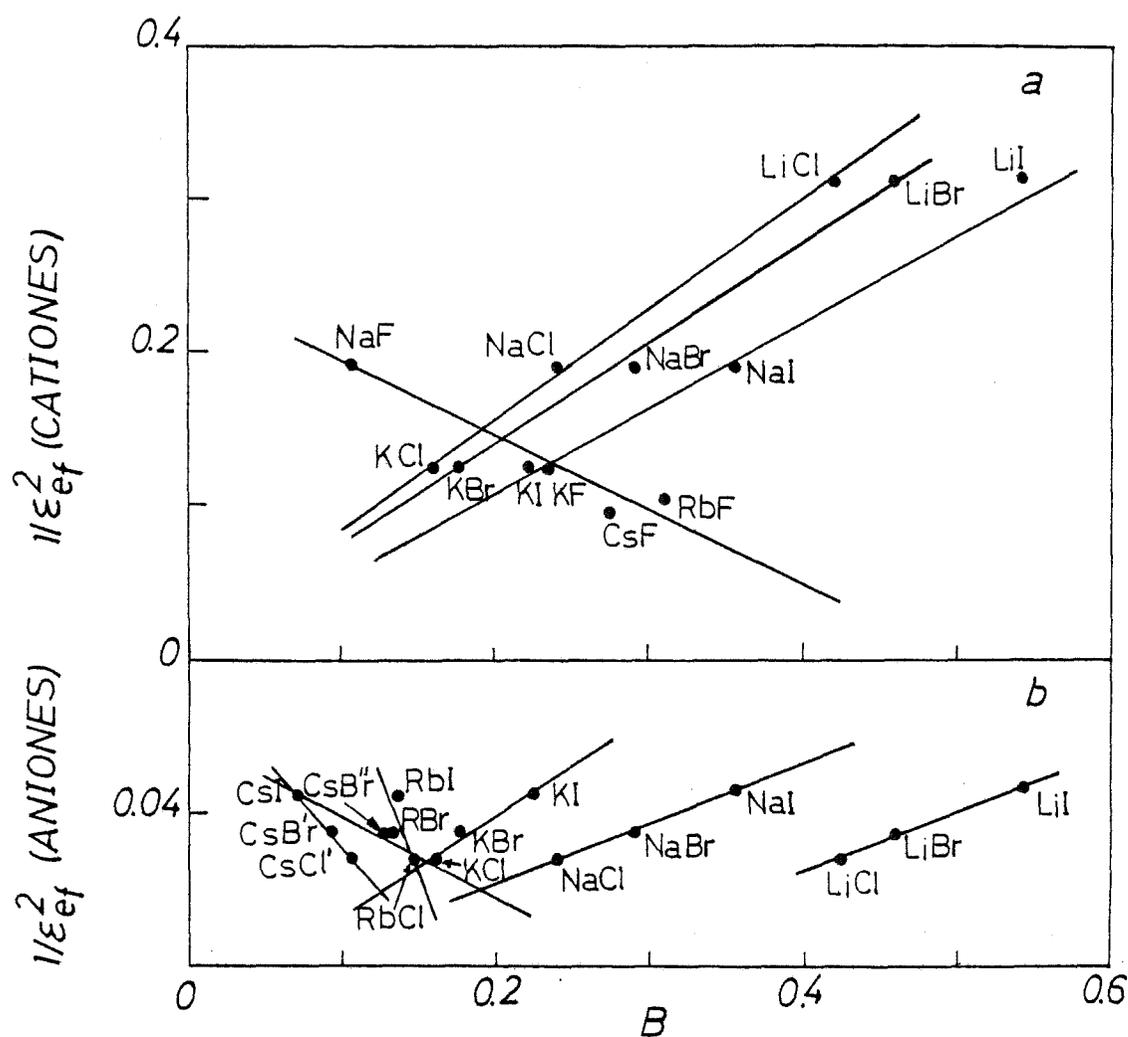


Fig. 7.2.- Correlación entre $1/\epsilon_{ef}^2$ (Noyes, 1962) con los valores de B para los haluros alcalinos a 25°C. a) Solutos con anión común y catión diferente. No se han representado los haluros de Rb y Cs con la excepción del CsF y el RbF. Observe la diferente pauta seguida por los fluoruros con respecto a los restantes aniones (Cl^- , Br^- , I^-). b) Dependencia con el tipo de anión para solutos con catión común. No se han representado los fluoruros.

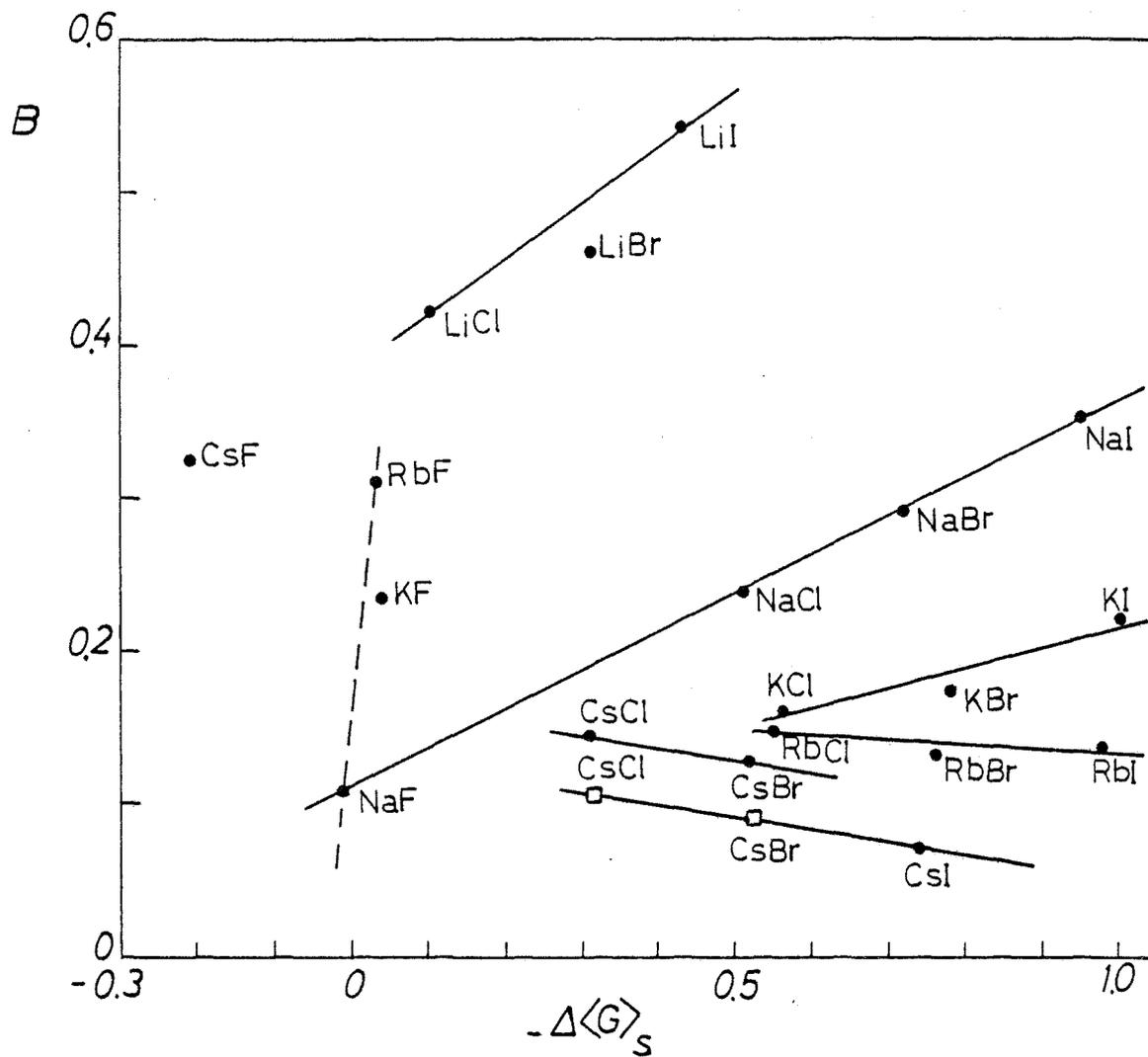


Fig. 7.3.- Correlación entre los valores de B para los haluros alcalinos a 25°C y la magnitud $\Delta\langle G\rangle_s$ (Ben-Naim, 1975, 1980) que refleja los cambios estructurales en el disolvente inducidos por la disolución del soluto. Los puntos \bullet y \square para el CsCl y el CsBr corresponden a las diferentes pendientes obtenidas. Obsérvese el comportamiento de los fluoruros (---) y con respecto a estos, el del CsF .

Por todo lo anterior, vemos que B representa en principio, el efecto de las interacciones ión-disolvente por medio del gradiente de la constante dieléctrica. Sin embargo a partir de una determinada concentración B cambia con la concentración, lo que indica que las aproximaciones realizadas no son suficientes. Además, existe una dependencia con el tipo de soluto.

En el cálculo de la fuerza asociada al término que contiene $\text{grad } \xi$ debemos introducir la función $\xi = \xi(r)$ adecuada a cada tipo de ión de tal forma que la pendiente $d\xi/dr$ refleje el tamaño del ión, su densidad superficial de carga, etc. Este efecto queda claramente de manifiesto en los estudios recientes con difracción de neutrones por las disoluciones acuosas de electrolitos (Enderby y Neilson, 1981). Sin embargo, su incorporación al cálculo de $\xi = \xi(r)$ no parece sencilla (Padova, 1963).

Otro aspecto que también hay que tener en cuenta es el efecto del campo eléctrico de los restantes iones sobre la función $\xi = \xi(r)$, a medida que la concentración (distancia entre iones) aumenta. El único análisis que conocemos sobre este aspecto es el realizado por Conway et al (1964) cuyos resultados para $\xi_i(r)$ y $\xi_d(r)$ se muestran en la figura 7.4. Estos autores calcularon las curvas $\xi = \xi(r)$ para un ión aislado y para una disolución 0.1 mol.l^{-1} empleando la ecuación de Poisson-Boltzmann. El efecto del

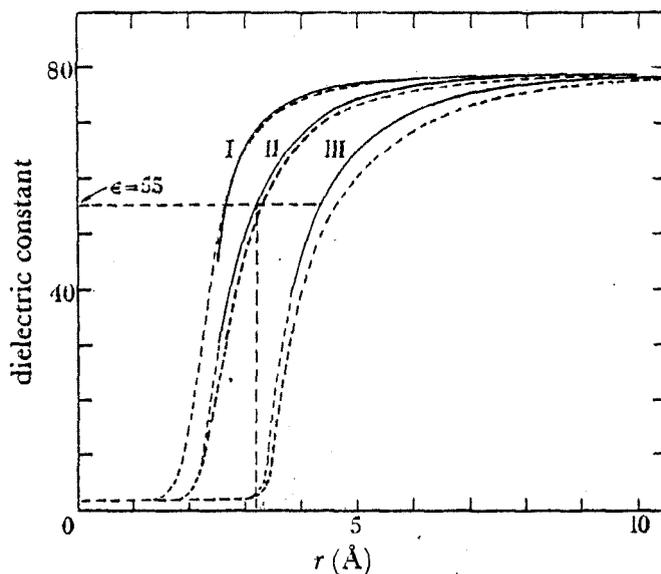


Fig.- 7.4.- Constantes dieléctricas diferencial (ϵ_d) e integral (ϵ_i) del disolvente cerca de un ión monovalente y otro divalente. Curva I, ϵ_i cerca de un ión monovalente; II, ϵ_d cerca de un ión monovalente; III, ϵ_d cerca de un ión divalente. Las curvas continuas (—) son el resultado del cálculo considerando el efecto de los restantes iones para una molalidad $m = 0.1 \text{ mol/l}$. El radio del ión considerado vale $2 \times 10^{-8} \text{ cm}$. Las curvas a trazos (---) se han obtenido considerando los iones aislados. Figura tomada de Conway et al. (1964).

resto de los iones se comienza a notar y es de esperar que sea más intenso a concentraciones mayores. Esta dependencia debe introducirse en el modelo de Bahe y con ella el cálculo de la integral (2.3.3) puede ser más difícil.

El caso límite para poder aplicar la relación de Bahe (expresión 2.3.4) será cuando se solapen las dos coronas de dieléctrico para una pareja de iones. La simetría del problema cambia y el cálculo realizado por Bahe debe alterarse. Es interesante señalar, que Conway (1981) ha estimado que este solapamiento puede tener lugar a una concentración del orden de ~ 1 mol/l. La concentración exacta dependerá, sin embargo del tipo de soluto. En este punto queda de manifiesto la importancia de estudiar cuantas más magnitudes termodinámicas diferentes sea posible. Así, para el NaCl a 25°C , obteníamos una $m_{\text{max}} \sim 1.5$ mol/kg mientras que según $C_{p,\phi}$ se reducía a 0.6 mol/kg, es decir, de acuerdo con la estima de Conway. El estudio de $C_{p,\phi}$ para los restantes haluros alcalinos y en función de la temperatura, para el NaCl y el KCl, permitirá acotar, creemos que definitivamente, los verdaderos límites de validez del modelo de Bahe.

Otro aspecto que no hemos mencionado es el de la influencia de la temperatura sobre los perfiles de constante dieléctrica $\xi = \xi(r)$. Esto nos permitiría interpretar mejor $\partial B/\partial T$. Estudios del efecto de la temperatura sobre los números de coordinación de los iones ya han sido realizados por medio del Método de MonteCarlo (Ergin et al., 1981a, 1981b). También ha sido considerado el efecto de la temperatura sobre el tipo de comportamiento mostrado en la figura 7.1 (Cobble et al, 1981). Los trabajos anteriores junto con el cálculo de los perfiles $\xi = \xi(r)$ para los diferentes modelos conocidos (Ruff et al, 1980) a diferentes temperaturas permitirá obtener información sobre $\partial^2 \xi / \partial T \partial r$ y $\partial V_{\pm} / \partial T$ donde V_{\pm} es el volumen de la corona de dieléctrico anormal alrededor del ión.

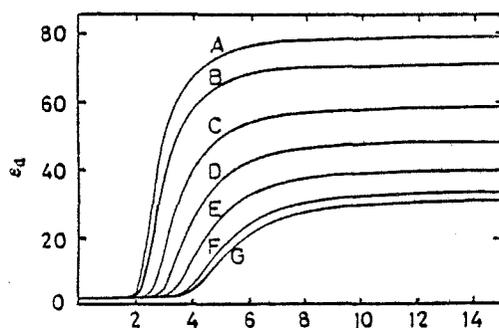


Fig. 7.5.- Variación de la constante dieléctrica diferencial con la distancia (r en \AA) a un ión univalente en el disolvente mixto, agua-metanol a 25°C . Los símbolos A, B, C, D, E, F y G indican el % de metanol : 0, 10, 30, 50, 70, 90 y 100 respectivamente. Gráfica tomada de Kawaizumi et al. (1982).

El tipo de disolvente debe ser considerado también al analizar las interacciones ión-gradiente de constante dieléctrica. Esto queda patente en la figura 7.5, donde se muestran los perfiles para "diferentes" disolventes (mezclas agua-metanol). De esta forma podrán ser interpretados los valores de $\partial B/\partial T$ obtenidos en disolventes no acuosos o mixtos.

Toda la discusión que llevamos realizando sobre los perfiles $\xi = \xi(r)$ y con ello de $(d\xi/dr)$, no sería completa si no se tuviera en cuenta la dependencia con la carga del ión. En el proceso de carga de Guttenberg, empleado por Bahe, se va aumentando la carga del ión desde el valor 0 hasta el valor e correspondiente y el trabajo realizado está asociado al potencial químico de exceso, μ^E . Sin embargo, Bahe supone (aunque no lo menciona explícitamente) que $(d\xi/dr)$ permanece constante. Esto no es cierto ya que para carga nula no existe perfil $\xi = \xi(r)$ y a medida que la carga del ión va aumentando, el campo eléctrico también. Las moléculas de agua se van reorientando y va apareciendo el perfil $\xi = \xi(r, \lambda e)$ hasta llegar al valor final $\xi = \xi(r)$ cuando $\lambda = 1$ (λ parámetro de carga comprendido entre 0 y 1; e carga del ión). La dependencia del perfil $\xi = \xi(r)$ con la carga se manifiesta como se ve en las figuras 2.1 y 7.4. Por todo lo dicho el cálculo de μ^E debe realizarse teniendo en cuenta la dependencia con la carga del ión.

El tercer término de la expresión (2.1.1), asociado a la electrostricción no considerada en el modelo de Bahe (ni tampoco en el de Ruff, 1977), debe ser analizado para estimar su efecto cuantitativo. En este sentido, debe tenerse en cuenta el trabajo de Evjen y Zwicky (1929) donde se aplica una fórmula equivalente a la (2.1.1) para estudiar la compresibilidad del disolvente en las cercanías del ión. Finalmente, los trabajos recientes de Wood et al (1981) y Hellemans & MarcDe Maeyer (1982) permitirán estimar $\partial \xi / \partial \rho_m$ y con ello el error cometido al desprestigiar este término.

7.4.- ASPECTOS FINALES A CONSIDERAR SOBRE LA EXTENSION DEL MDOELO DE BAHE

La continuación de este trabajo con objeto de extender el modelo de Bahe, se debe centrar, en los siguientes apartados:

- a) Análisis de los datos experimentales disponibles de $C_{p,\phi}$ para los haluros alcalinos a 25°C y para el NaCl y el KCl en función de la temperatura. Esto nos permitirá determinar con mayor precisión los límites de validez del modelo en función del tipo de soluto y de la temperatura con el agua como disolvente.
- b) Formulación más rigurosa del modelo dentro de los esquemas de la Mecánica Estadística, así como la adecuada introducción de un parámetro de orden que nos lleve, en determinadas condiciones, a la teoría de Debye-Hückel. Mayor análisis experimental de este aspecto a través de las diferentes magnitudes termodinámicas (χ_{\pm} , ϕ , L_{ϕ} , $C_{p,\phi}$, etc.).
- c) Estudio numérico de los diferentes tipos de modelos existentes para $\xi = \xi(r)$, así como la influencia sobre ellos del tipo de ión, disolvente y temperatura.

- d) Correcta (en lo posible) evaluación del potencial químico de exceso, empleando la información obtenida en los apartados b y c.

Todo el proceso anterior no debe centrarse únicamente en las disoluciones acuosas. La importancia de los disolventes no acuosos es evidente. Además, el estudio de las propiedades termodinámicas de las disoluciones no acuosas de electrolitos puede revelar aspectos insospechados, permitiendo con ello, avanzar dentro de la teoría general de las disoluciones (Mishchenko, 1972a, 1972b).

8. CONCLUSIONES

- 1- Se ha puesto a punto el cálculo de los coeficientes de actividad, γ_{\pm} , empleando el modelo de Bahe. Se ha aplicado a los haluros alcalinos en agua a 25°C. Como resultado, se observa que en un amplio dominio de concentraciones, el modelo de Bahe es coherente con la experiencia. Únicamente algunas sales de Rb y Cs se comportan de forma anómala a bajas concentraciones. Se han obtenido los valores del parámetro B asociado a las interacciones ión-gradiente de constante dieléctrica, así como el dominio de validez del modelo.
- 2- Para poder soslayar las dificultades asociadas con la extrapolación a dilución infinita y evitar el suavizado de los datos experimentales, se ha puesto a punto el método de estudio de las medidas de FEM. Se han analizado los resultados para varios haluros alcalinos a 25°C. También se ha estudiado la variación con la temperatura de los valores de FEM y γ_{\pm} existentes para las disoluciones de NaCl y KCl. Se han obtenido, a su vez, los correspondientes valores de B y los dominios de validez del modelo a diferentes temperaturas.
- 3- Se ha obtenido mediante la integración de la ecuación de Gibbs-Duhem, la expresión proporcionada por el modelo de Bahe para el coeficiente osmótico ϕ , en función de la concentración a una temperatura dada. Se ha dado forma operativa al método de análisis de ϕ y se ha aplicado a los valores existentes para las disoluciones de NaCl y KCl en el intervalo de temperaturas 0-100°C. Los resultados obtenidos, que complementan los encontrados anteriormente con medidas de FEM y γ_{\pm} , permiten obtener las curvas que dan la dependencia con la temperatura del parámetro B, así como los límites de validez del modelo de Bahe a diferentes temperaturas.
- 4- El análisis tanto de γ_{\pm} como de ϕ , es decir, de la función de Gibbs de exceso, muestra que esta magnitud termodinámica está poco afectada por las aproximaciones realizadas en el modelo así como por el efecto desorganizador de la temperatura. El que los resultados experimentales de γ_{\pm} y ϕ coincidan con el comportamiento indicado por el modelo, constituye únicamente una condición necesaria pero no suficiente para la validez del mismo.
- 5- Se ha obtenido la expresión que da la dependencia con la concentración de la entalpía relativa molar aparente, $L\phi$. Con su ayuda se han podido analizar las medidas experimentales de $\Delta\bar{H}_S$, $\Delta\bar{H}_S^{df}$, $\Delta\bar{H}_{dil}$ y $\Delta\bar{H}_{dil}^{df}$. Se ha desarrollado el método de estudio de estas magnitudes y se ha aplicado a los haluros alcalinos a 25°C. También se ha estudiado el efecto de la temperatura y para ello se han considerado las disoluciones acuosas de NaCl y KCl en el intervalo 0-100°C.
- 6- Ha sido estudiada de modo exhaustivo la ley límite para los calores de dilución, en función de la temperatura y concentración. En análisis indica que, tanto a 25°C para algunos haluros alcalinos, como para ciertas temperaturas en el caso del NaCl y el KCl, existen zonas en las cuales el modelo de Bahe deja de verificarse. En estos casos el sistema se comporta de un modo más acorde con el predicho por la teoría de Debye-Hückel. Esto

indica la conveniencia de aplicar en un futuro los modelos de "Dos-Estructuras". A pesar de todo, el modelo de Bahe a 25°C es netamente superior al de Debye-Hückel en lo que se refiere a la entalpía.

- 7- El estudio de las entalpías de disolución y dilución en todo el rango de concentraciones, nos ha permitido obtener los valores de $\partial B/\partial T$ y los dominios de validez del modelo. Estos se reducen sensiblemente frente a los obtenidos mediante γ_{\pm} y ϕ . Además, queda claro el efecto de la temperatura, sobre todo a partir de los 40-60°C. Los resultados indican que la entalpía es una magnitud termodinámica más adecuada para comprobar el grado de exactitud de las aproximaciones utilizadas en el modelo, así como para verificar la influencia de la temperatura sobre el comportamiento de la disolución.
- 8- Se han obtenido, siempre que ha sido posible, los valores de $\Delta \bar{H}_S^{\circ}$, calor integral de disolución a dilución infinita. Los valores numéricos no parecen estar afectados, dentro del error experimental, por el tipo de extrapolación realizada frente a la clásica apoyada en la teoría de Debye-Hückel.
- 9- Se ha obtenido, partiendo de $L\phi$, la expresión completa de la capacidad calorífica molar aparente, $C_{p,\phi}$. Esta permite el estudio mediante el modelo de Bahe de los calores específicos de la disolución. Se ha puesto a punto el método de análisis del modelo de Bahe empleando $C_{p,\phi}$. Se ha hecho una primera aplicación a las medidas experimentales de NaCl a 25°C, las cuales están suficientemente estudiadas. Como resultado, se ha obtenido el valor de $\partial^2 B/\partial T^2$ y se ha precisado el dominio de validez del modelo a 25°C. Este es más reducido que en el caso de la entalpía. El valor máximo de la molalidad calculada para la cual el modelo todavía es válido, debe considerarse muy próximo al real.
- 10- Los valores de $C_{p,\phi}^{\circ}$ obtenidos por extrapolación a $m=0$, difieren de forma clara de los consignados en la bibliografía obtenidos empleando diversas versiones de la teoría de Debye-Hückel. El tipo de modelo empleado para la disolución comienza a afectar de forma perceptible a los valores extrapolados. Por este hecho y lo anteriormente comentado, la capacidad calorífica es más adecuada todavía que la entalpía y la función de Gibbs para comprobar las posibilidades reales de un determinado modelo.
- 11- Se han interpretado todos los resultados obtenidos en términos de las hipótesis y las aproximaciones realizadas en el modelo de Bahe. Se han puesto de manifiesto los aspectos que deben ser perfeccionados dentro del modelo, para ampliar su validez, como son: a) Mejorar la fundamentación mecanoestadística del modelo y su integración con las teorías tipo Debye-Hückel; b) Realizar un cálculo más riguroso de las interacciones entre los iones en la disolución. Mejorar los perfiles de la constante dieléctrica alrededor de un ión para obtener la constante dieléctrica promediada en el seno de la disolución; c) Perfeccionar el método de cálculo del potencial químico de exceso, μ^E y con él, toda la termodinámica del sistema. El tratamiento realizado y los resultados de este trabajo, nos afirman en nuestra creencia de que los modelos cuasicristalinos, convenientemente mejorados constituyen una alternativa muy potente, en el tratamiento mecanoestadístico y termodinámico de las disoluciones iónicas.

Handwritten signature: "Kouhis" and "Goume" scribbled over a diagonal line.

9. ANEXOS

ANEXO 1: RELACION ENTRE LA MOLARIDAD, C, Y LA MOLALIDAD, M, PARA LOS HALUROS ALCALINOS A DIFERENTES TEMPERATURAS

En todas las expresiones en las que aparece la molaridad o concentración c (mol/l) es necesario conocer su dependencia con la molalidad m (mol/kg). Siguiendo un trabajo anterior (Gómez Estevez et al, 1983) hemos utilizado las siguientes relaciones, originalmente empleadas por Harned & Owen (1958):

$$c = \rho_0 m + B' m^2 + C' m^3 \quad (\text{A.1.1})$$

$$c = \rho_0 m + \tilde{B}' m^2 \quad (\text{A.1.2})$$

donde ρ_0 es la densidad del disolvente puro a la temperatura considerada. Los coeficientes B' , C' y \tilde{B}' dependen de cada electrolito y de la temperatura.

En el libro de Harned & Owen (1958) se dan los valores de los parámetros de (A.1.1) o (A.1.2) para algunos haluros alcalinos a 25°C. También se da la variación con la temperatura en un intervalo reducido. Sin embargo, con objeto de extender el rango de concentración de los correspondientes valores de B' , C' y \tilde{B}' para todas las sales consideradas en este trabajo, se ha procedido a una reevaluación de los parámetros en el dominio de concentraciones accesible y a todas las temperaturas de interés.

Los valores para la densidad del disolvente (ρ_0) son los de Kell (1975). Los datos de la evolución de la densidad de la disolución con la concentración, se han tomado principalmente de las International Critical Tables (1928). Se ha utilizado el método ya discutido en un trabajo anterior (Gómez Estévez et al, 1983).

La calidad del ajuste de (A.1.1) y (A.1.2) para representar los resultados experimentales se pondera a través de σ (desviación standard) definida por:

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (f_i^{\text{exp}} - f_i^{\text{calc.}})^2}{N - P}} \quad (\text{A.1.3})$$

donde N es el número de puntos experimentales, p el número de parámetros utilizados y f_i^{exp} , f_i^{calc} los valores de la función experimental y calculada. También se ha utilizado la dispersión global media (DGM) definida por:

$$\text{DGM} = \frac{\sum_{i=1}^N |f_i^{\text{exp}} - f_i^{\text{calc.}}|}{\sum_{i=1}^N |f_i^{\text{exp}}|} \times 100 \text{ (en\%)} \quad (\text{A.1.4})$$

En las tablas 1.1 y 1.2 se dan los resultados para las disoluciones acuosas de NaCl y KCl en el intervalo de temperaturas 0-100°C. Los valores de los parámetros de las ecuaciones (A.1.1) y (A.1.2) para los restantes haluros alcalinos a 20, 25 y 30°C se encuentran en las tablas 1.3 a la 1.7.

t(°C)	$\tilde{B}' \times 10^2$	$\sigma \times 10^4$	DGM(%)	$B' \times 10^2$	$C \times 10^5$	$\sigma \times 10^4$	DGM(%)
0	-1.7577	41.0	.130	-1.6249	-25.7	14.8	.047
10	-1.8210	23.3	.072	-1.7548	-12.8	12.0	.038
20	-1.8686	10.6	.033	-1.8485	- 3.9	9.2	.029
25	-1.8851	8.4	.028	-1.8795	- 1.1	8.5	.027
30	-1.8972	7.7	.025	-1.9036	1.2	7.8	.025
40	-1.9106	9.0	.025	-1.9320	4.1	6.7	.022
50	-1.9121	10.4	.027	-1.9421	5.8	5.9	.019
60	-1.9031	11.6	.030	-1.9381	6.7	5.8	.019
80	-1.8627	12.2	.032	-1.8980	6.8	6.9	.022
100	-1.7978	7.5	.025	-1.7917	- 1.2	7.6	.024

Tabla 1.1.- NaCl.La $m_{\text{máx}}$ (máxima molalidad ajustada) para el NaCl vale siempre 6.01 m.

t(°C)	$\tilde{B}' \times 10^2$	$\sigma \times 10^4$	DGM(%)	$B' \times 10^2$	$C' \times 10^4$	$\sigma \times 10^4$	DGM(%)	m_{\max}
0	-2.6233	5.7	.028	-2.5832	-1.22	3.4	.017	3.78
10	-2.6953	6.1	.025	-2.7396	1.35	3.4	.017	3.78
20	-2.7312	14.9	.057	-2.8306	2.71	3.7	.017	4.24
25	-2.7317	24.0	.089	-2.8643	3.27	4.2	.017	4.71
30	-2.7410	25.4	.095	-2.8818	3.47	4.1	.017	4.71
40	-2.7255	40.6	.144	-2.9124	4.17	4.3	.016	5.21
50	-2.7151	41.4	.148	-2.9058	4.25	3.9	.015	5.21
60	-2.7003	40.1	.144	-2.8848	4.12	3.9	- -	5.21
80	-2.6369	36.7	.131	-2.8055	3.77	4.4	.017	5.21
100	-2.5470	28.7	.102	-2.6775	2.91	5.2	.020	5.21

Tabla 1.2.- KCl

Soluto	t (°C)	$\tilde{B}' \times 10^2$	σ	DGM(%)	$B' \times 10^2$	$C' \times 10^4$	σ	DGM(%)	η_{\max}
LiCl	20	-1.5494	.014	0.293	-1.4536	-1.11	.012	.259	10.1
"	25	-1.5548	.102	1.420	-1.9419	2.34	.003	.043	13.7
"	30	-1.5534	.102	1.418	-1.9393	2.33	.003	.042	13.7
LiBr	20	-2.1713	.023	0.604	-2.5328	4.48	6×10^{-4}	.019	7.5
"	25	-1.6110	.115	1.628	-2.0405	2.31	.029	.599	13.7
"	30	-1.7633	.174	2.748	-2.4339	3.60	.014	.229	13.7
LiI	20	-2.6854	.058	1.587	-3.4674	8.02	.004	.099	8.0
"	25	-2.5292	.097	2.308	-3.4113	7.30	.008	.204	9.2
"	30	-2.5314	.097	2.335	-3.4206	7.36	.008	.212	9.2

Tabla 1.3.- LiCl, LiBr y LiI.

Soluto	t(°C)	$\tilde{B}' \times 10^2$	σ	DGM(%)	$B' \times 10^2$	$C' \times 10^4$	$\sigma' \times 10^4$	DGM(%)	m_{\max}
NaF (1)	25	0.0807	--	---	---	---	---	---	0.7
NaBr	20	-2.3442	.005	.161	-2.4939	2.74	7.6	.029	6.5
"	25	-2.3638	.006	.187	-2.5337	3.11	6.3	.024	6.5
"	30	-2.3797	.006	.207	-2.5662	3.42	5.4	.021	6.5
NaI	20	-2.8628	.039	1.159	-3.5227	7.58	8.1	.021	10.0
"	25	-2.8744	.040	1.211	-3.5585	7.86	11.9	.035	10.0
"	30	-2.8830	.041	1.255	-3.5877	8.10	15.2	.046	10.0

Tabla 1.4.- NaF, NaBr y NaI. (1) - Datos experimentales de c y m tomados de Fortier et al. (1974a).

Soluto	t (°C)	$\tilde{B}' \times 10^2$	σ	DGM(%)	$B' \times 10^2$	$C' \times 10^4$	$\sigma \times 10^4$	DGM(%)	m_{\max}
KF (1)	25	-0.9640	--	---	---	--	--	--	1.0
KF (2)	25	-1.2687	.006	0.161	-1.0325	-5.03	10.3	.027	5.5
KBr	20	-3.1607	.008	0.331	-3.4952	7.09	2.6	.012	5.6
"	25	-3.1763	.009	0.350	-3.5283	7.46	2.5	.011	5.6
"	30	-3.1859	.009	0.365	-3.5518	7.76	2.5	.011	5.6
KI	20	-3.6998	.027	1.066	-4.5109	12.69	8.2	.032	7.4
"	25	-3.7112	.028	1.100	-4.5443	13.03	10.0	.040	7.4
"	25(3)	-3.9157	.035	0.912	-4.6671	15.61	295.2	.420	5.5
"	30	-3.7194	.028	1.126	-4.5681	13.28	11.3	.046	7.4

Tabla 1.5.- KF, KBr y KI. (1)-Datos experimentales tomados de Fortier et al. (1974a).
 (2)-Datos experimentales de Epikhin et al. (1966).
 (3)-Datos experimentales de Epikhin et al. (1966).

Soluto	t(°C)	$\tilde{B}' \times 10^2$	σ	DGM(%)	$B' \times 10^4$	$C' \times 10^4$	$\sigma' \times 10^4$	DGM(%)	m_{\max}
RbF (1)	25	-1.4293	--	--	--	--	--	--	0.9
RbCl	20	-2.9132	.021	.665	-3.3725	6.42	7.9	.030	8.3
"	25	-2.9215	.021	.682	-3.3904	6.56	6.3	.024	8.3
"	30	-2.9251	.021	.698	-3.4029	6.68	4.9	.019	8.3
RbBr	20	-3.3568	.021	.801	-3.9835	9.77	3.1	.013	7.4
"	25	-3.3722	.021	.815	-4.0062	9.88	3.1	.012	7.4
"	30	-3.3785	.022	.836	-4.0260	10.09	3.8	.014	7.4
RbI	20	-4.2005	.017	.817	-5.0149	16.30	3.8	.018	5.8
"	25	-4.2191	.017	.840	-5.0524	16.68	4.8	.024	5.8
"	30	-4.2297	.017	.862	-5.0816	17.05	5.4	.027	5.8

Tabla 1.6.- RbF, RbCl, RbBr y RbI.(1)-Datos experimentales tomados de Fortier et al.(1974a).

Soluto	t(°C)	$\tilde{B}' \times 10^2$	σ	DGM(%)	$B' \times 10^2$	$C' \times 10^4$	$\sigma \times 10^4$	DGM(%)	m_{\max}
CsF (1)	25	-2.1387	--	--	--	--	--	--	1.1
CsCl	20	-3.1180	.061	1.763	-3.9973	9.15	20.7	.056	11.0
"	25	-3.1228	.061	1.793	-4.0124	9.26	23.2	.066	11.0
"	30	-3.1246	.062	1.816	-4.0223	9.35	24.9	.073	11.0
CsBr	20	-3.9710	.014	0.687	-4.6687	13.99	1.6	.007	5.7
"	25	-3.9847	.014	0.704	-4.6960	14.26	2.2	.010	5.7
"	30	-3.9932	.015	0.718	-4.7156	14.49	3.1	.014	5.7
CsI	20	-4.9744	.008	0.520	-5.7522	23.4	1.8	.012	3.9
"	25	-4.9969	.008	0.537	-5.7989	24.1	2.1	.014	3.9
"	30	-5.0181	.008	0.547	-5.8312	24.4	2.2	.015	3.9

Tabla 1.7.- CsF, CsCl, CsBr y CsI.(1)-Datos experimentales tomados de Fortier et al.(1974a).

ANEXO 2: REFERENCIAS DE FEM, ϕ Y δ_{\pm} UTILIZADAS EN EL ANALISIS DEL MODELO DE BAHE (NaCl y KCl EN EL INTERVALO 0-100°C).

En este anexo se encuentran todas las referencias que dan valores de FEM, ϕ , δ_{\pm} para las disoluciones de NaCl y KCl (0-100°C) y que han sido utilizadas en este trabajo. Están agrupadas, para cada sal, por temperaturas y cuando existe más de una referencia para un mismo tipo de medidas experimentales, estas aparecen numeradas correlativamente. Esto permite identificar la procedencia de los puntos experimentales utilizados en la mayoría de las figuras de los capítulos 3 y 4. Así por ejemplo, 20°C: 2-FEM(1) significa que a 20°C las medidas de FEM indicadas con el número 2 son las de la referencia (1) de la bibliografía del presente anexo. Igual interpretación tiene 2- ϕ (6) ó 2- δ_{\pm} (17).

NaCl

0°C: 1-FEM(1); 2-FEM(2); 1- ϕ (3); 2- ϕ (4); 3- ϕ (5).
 5°C: FEM(2)
 10°C: FEM(2)
 15°C: FEM(2); ϕ (3).
 20°C: 1-FEM(2); 2-FEM(1); ϕ (6).
 25°C: 1-FEM(2); 2-FEM(7); 3-FEM(1); 1- ϕ (3); 2- ϕ (8); 3- ϕ (9)
 4- ϕ (4, Datos exp. brutos); 5- ϕ (4, Valores suavizados de); 6- ϕ (10);
 7- ϕ (6); 8- ϕ (11)
 30°C: FEM(2); 1- ϕ (12); 2- ϕ (6)
 35°C: 1-FEM(2); 2-FEM(1)
 40°C: FEM(2); ϕ (3)
 50°C: FEM(1); ϕ (4)
 60°C: ϕ (13a, 13b).
 70°C: ϕ (13a, 13b)
 75°C: ϕ (4)
 80°C: ϕ (13a, 13b)
 90°C: ϕ (13a, 13b)
 100°C: 1- ϕ (4); 2- ϕ (14); 3- ϕ (13a, 13b)

KCl

- 0°C: 1-FEM(15); 2-FEM(16); ϕ (5); γ_{\pm} (17)
- 5°C: FEM(16)
- 10°C: FEM(16)
- 15°C: FEM(16)
- 20°C: FEM(16); ϕ (18); γ_{\pm} (17)
- 25°C: 1-FEM(6); 2-FEM(16); 1- ϕ (19); 2- ϕ (9); 3- ϕ (11); 4- ϕ (10);
5- ϕ (20); 6- ϕ (11, utilizando sus valores de a); 1- γ_{\pm} (21);
2- γ_{\pm} (17).
- 30°C: FEM-(16); ϕ -(12); γ_{\pm} (21)
- 35°C: FEM(16); 1- γ_{\pm} (21); 2- γ_{\pm} (17)
- 40°C: FEM(16, el valor de B obtenido no se ha considerado debido a que
la representación de E^* no pasa por el origen).
- 50°C: ϕ (22); γ_{\pm} (17)
- 60°C: ϕ (23, 24; los valores experimentales son de la referencia 24 y pa-
ra m*/m a esta temperatura se utiliza la expresión dada en 23).
- 70°C: ϕ (22)
- 80°C: ϕ (25)
- 100°C: ϕ (26); γ_{\pm} (27)

En las referencias del NaCl y el KCl antes expuestas, no se encuentran las medidas tratadas en los apartados 3.5.1 y 3.5.3, cuyas referencias están en la bibliografía general.

Existen también una serie de trabajos que no se han utilizado y que requieren una pequeña discusión. En primer lugar, las medidas del descenso del punto de congelación a bajas concentraciones no se han utilizado en la determinación ni de B , ni del rango de validez del modelo. En un futuro pueden tener interés para el análisis del comportamiento límite a 0°C. Una buena discusión y recopilación bibliográfica sobre este tema se encuentra en el trabajo de Guggenheim (28).

Para el NaCl, existen medidas de fem, de 15 a 50°C obtenidas con un electrodo de vidrio, a bajas concentraciones (29). Sin embargo se dan los valores calculados de γ_{\pm} y no los valores experimentales. Por ello y teniendo en cuenta que en el dominio de temperatura $\leq 50^\circ\text{C}$ disponíamos de medidas experimentales directas hasta concentraciones mayores, los valores de γ_{\pm} de esta referencia no se utilizaron.

Teniendo en cuenta la escasez de medidas experimentales para el NaCl a temperaturas elevadas (50°-100°C) los datos del descenso de la presión de vapor que se dan en la referencia (30) parecen muy útiles. Sin em-

bargo el cálculo de Φ muestra un comportamiento anormal y no se ha hecho uso de ellas.

En el caso del KCl a 25°C, con posterioridad a los cálculos que se exponen en el presente trabajo, aparecieron valores experimentales de f_{em} , del tipo discutido en el apartado 3.5.1, en la referencia (31) que tendrán que considerarse en trabajos posteriores.

Finalmente para las disoluciones de KCl a 45°C existen razones isopiéticas referidas al NaCl en las referencias (23) y (32) que no se han podido emplear al no existir medidas de Φ_{NaCl} a esta temperatura. Estos valores podrían haber sido interpolados entre los correspondientes a 40 y 50°C. Sin embargo, no se hizo debido a la aparente anomalía que se observa a 50°C para los resultados de Φ a esta temperatura (véase en la figura 4.12 la parte correspondiente al NaCl).

BIBLIOGRAFIA DEL ANEXO 2

- (1)- R. Caramazza, Gazz. Chim.Ital., 90, 1839 (1960)
- (2)- H.S.Harned, L.F.Nims, J. Am. Chem.Soc., 54, 423 (1932)
- (3)- Q.D.Craft, W.A.Van Hook, J.Solution Chem, 4, 923 (1975).
- (4)- H.F.Gibbard, Jr., G.Scachard, R.A.Rousseau, J.Creek, J.Chem. Eng. Data, 19, 281 (1974).
- (5)- R.F.Platford, J.Chem. Eng. Data, 18, 215 (1973)
- (6)- P.Olynyk, A.R.Gordon, J. Am. Chem.Soc., 65, 224 (1943)
- (7)- H.S.Harned, J. Am.Chem.Soc., 51, 416 (1929)
- (8)- C.N.Pepela, P.J.Dunlop, J.Chem. Thermodynamics, 4, 255 (1972).
- (9)- J.N.Perarce, A.F.Nelson, J.AM.Chem.Soc. 54, 3544 (1932)
- (10)- G.Scatchard, W.J.Hamer, S.E.Wood, J. Am.Chem.Soc., 60, 3061 (1938)
- (11)-M.C.Petit, J.Chim.Phys., 62, 1119 (1965)
- (12)- H.A. Smith, R.L. Combs, J.M.Googin, J.Phys. Chem., 58, 997 (1954)
- (13)- (a) R.P.Smith, J. Am.Chem.Soc., 61, 500 (1939); (b) R.P.Smith, D.S. Hirtle, J. Am.Chem.Soc., 61, 1123 (1939).
- (14)- N.Miljevic, G.Dessauges, W.A.VanHook, J.Solution Chem., 10, 29 (1981)
- (15)- R.P.Smith, J. Am.Chem.Soc., 55, 3279 (1933)
- (16)- H.S.Harned, M.A.Cook, J. Am.Chem.Soc., 59, 1290 (1937).
- (17)- R.Caramazza, Gazz.Chim.Ital., 90, 1721 (1960).
- (18)- B.F.Lovelace, J.C.W.Frazer, V.B.Lease, J. Am.Chem.Soc., 43, 102 (1921)
- (19)- Z.Shibata, K.Niwa, Z.Phys.Chem, A173, 415 (1935)
- (20)- O.L.I., Bronw, C.M.Delanney, J.Phys. Chem., 58, 255 (1954)
- (21)- A.A.Janis, J.B.Ferguson, Can.J.Res., 17B, 215 (1939)
- (22)- T.M.Herrington, R.J.Jackson, J.Chem.Soc.Faraday Trans. 1, 69, 1635 (1973).
- (23)- R.A.Robinson, Trans.Far.Soc., 35, 1222 (1939).
- (24)- N.T.Humphries, C.F.Kohrt, C.S.Patterson, J.Chem.Eng. Data, 13, 327 (1968).
- (25)- J.T.Moore, W.T.Humphries, C.S.Patterson, J.Chem.Eng.Data, 17, 180 (1972).
- (26)- C.S.Patterson, L.O.Gilpatrick, B.A.Soldano, J.Chem.Soc., 2730 (1960)
- (27)- B. Saxton, R=P.Smith, J. Am.Chem.Soc., 54, 2626 (1932).
- (28)- E.A.Guggenheim , Phil Mag, S.7, 19, 588 (1935)
- (29)- A.H.Truesdell, Science, 161, 884 (1968).
- (30)- V.P.Kovyrzina, E.E. Sidorova, T.N. Zakharova, L.G.Berg, Russ. J.Phys. Chem., 40, 809 (1966).
- (31)- L.Malahias, O.Popovych, J.Chem.Eng.Data, 27, 105 (1982)
- (32)-K.L.Hellams, C.S.Patterson, B.H.Prentice III, M.J.Taylor, J.Chem.Eng. Data, 10, 323 (1965).

ANEXO 3.- VALORES DE LA PRESION DE VAPOR DEL H₂O Y DE SU SEGUNDO COEFICIENTE DEL VIRIAL EN EL DOMINIO 0-100°C

En el cálculo del coeficiente osmótico ϕ a partir de las medidas del descenso de la presión de vapor se requiere evaluar (Staples & Nuttall, 1976):

$$\ln a_1 = \ln \frac{p}{p_0} + \frac{B(p-p_0)}{RT} \quad (\text{A.3.1})$$

donde a_1 es el coeficiente de actividad del disolvente, p la presión de vapor del disolvente sobre la disolución y p_0 la del disolvente puro. B es el segundo coeficiente del virial para el vapor de agua, según el desarrollo en serie del virial del tipo:

$$pV = RT + Bp + Cp^2 + \dots \quad (\text{A.3.2})$$

Para la evaluación de ϕ deberemos especificar los valores de p_0 y B utilizados a cada temperatura. Para p_0 a 25°C, por ejemplo, se han utilizado los valores 23.7665 mm Hg (Staples & Nuttall, 1976, 1977), 23.754 mm Hg (Rard et al, 1977) y 23.773 mm Hg (Pepela et al, 1972). En el caso de B la dispersión es mayor, así a 25°C se han utilizado los siguientes valores (la lista no es exhaustiva): $-992 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Staples & Nuttall, 1976, 1977), $-1194 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Rard et al. 1977, valores tomados de McCullough et al., 1952) y $-1162 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ de Keyes (1958).

En este trabajo se han empleado los valores de p_0 en función de la temperatura dados por Wexler et al (1971) del NBS por considerarlos los mejores en el dominio 0-100°C. En la tabla (A.I) se dan los valores de p_0 cada 5°C en el intervalo de temperaturas considerado.

Para el segundo coeficiente del virial se ha hecho uso del valor medio de los valores de Goff tal como se dan en el trabajo de Wexler et al. (1971) y los de McCullough et al. (1952) a cada temperatura. En la tabla (A.3.II) se incluyen los resultados cada 5°C en el intervalo 0-100°C.

t (°C)	P. vapor (mm _{Hg})	P. vapor (Pa.)
0	4.58102	610.752
5	6.54088	872.045
10	9.20754	1227.57
15	12.7888	1705.03
20	17.5390	2338.34
25	23.7666	3168.62
30	31.8413	4245.15
35	42.2019	5626.45
40	55.3643	7381.29
45	71.9298	9589.84
50	92.5931	12344.7
55	118.151	15752.2
60	149.509	19932.9
65	187.692	25023.5
70	233.848	31177.2
75	289.258	38564.5
80	355.342	47375.0
85	433.664	57817.1
90	525.940	70119.6
95	634.042	84531.9
100	760.000	101325.

Tabla A.3.I.- Presión de vapor del H₂O
 cada 5°C según Wexler y Greenspan, J. Res.
 Nat. Bur. Stand., 75A, 213(1971), en Pa y mm_{Hg}.

t(°C)	B(Mc.Cullough)	B(Goff)	B(medio)
0	-2068.69	-1834.03	-1951.36
5	-1826.01	-1660.83	-1743.42
10	-1624.26	-1510.58	-1567.42
15	-1455.56	-1379.56	-1417.56
20	-1313.69	-1264.72	-1289.21
25	-1193.77	-1163.59	-1178.68
30	-1091.89	-1074.12	-1083.00
35	-1004.91	-994.642	-999.779
40	-930.326	-923.758	-927.042
45	-866.080	-860.291	-863.186
50	-810.512	-803.271	-806.892
55	-762.258	-751.865	-757.061
60	-720.196	-705.370	-712.783
65	-683.397	-663.189	-673.293
70	-651.091	-624.813	-637.952
75	-622.633	-589.796	-606.215
80	-597.485	-557.766	-577.625
85	-575.193	-528.389	-551.791
90	-555.375	-501.385	-528.380
95	-537.706	-476.505	-507.106
100	-521.910	-453.531	-487.720

Tabla A.3.II.- Valores del segundo coeficiente del virial para el vapor de agua en función de la temperatura. B en $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$.

ANEXO 4: REFERENCIAS DE LOS DATOS EXPERIMENTALES EMPLEADOS EN LA DETERMINACION DE $-\nu RT^2(\partial B/\partial T)$.

En este anexo se encuentran todas las referencias en las que hemos basado la determinación de $-\nu RT^2(\partial B/\partial T)$ y, en su caso de $\Delta \bar{H}_S^0$. Se dan en primer lugar, las utilizadas para los haluros alcalinos a 25°C con la excepción del NaCl y el KCl. A continuación, se encuentran las referencias correspondientes a las disoluciones acuosas de NaCl, KCl en el intervalo de temperaturas 0-100°C.

Cada referencia se indica dando el número correspondiente a la bibliografía de este anexo y, entre paréntesis, el tipo de medidas experimentales que contiene el trabajo referenciado, referidas únicamente a las disoluciones consideradas.

Haluros alcalinos a 25°C

LiCl: 1-(L_ϕ , valores gráficos); 2-($\Delta \bar{H}_{dil}$, expresión analítica para interpolación); 3-($\Delta \bar{H}_{dil}$, L_ϕ , L_1 , L_2); 4-($\Delta \bar{H}_{dil}$); 5-(ΔL_ϕ , $\Delta \bar{H}_{dil}^{df}$); 6-($\Delta \bar{H}_{dil}$, expresión analítica para determinar L_ϕ); 7-($\Delta \bar{H}_S$); 8-($\Delta \bar{H}_S$, $\Delta \bar{H}_S^{df}$); 9-($\Delta \bar{H}_{dil}$); 23-($\Delta \bar{H}_{dil}$); 35-($\Delta \bar{H}_{dil}$).

LiBr: 1-(L_ϕ , valores gráficos); 9-($\Delta \bar{H}_{dil}$, L_ϕ , valores gráficos); 10-($\Delta \bar{H}_{dil}$); 5-(ΔL_ϕ , $\Delta \bar{H}_{dil}^{df}$); 6-($\Delta \bar{H}_{dil}$, expresión analítica para determinar L_ϕ); 11-($\Delta \bar{H}_S$, $\Delta \bar{H}_{dil}^{df}$); 12-($\Delta \bar{H}_S$); 35-($\Delta \bar{H}_{dil}$).

LiI : 5-(ΔL_ϕ , $\Delta \bar{H}_{dil}^{df}$).

NaF : 6-($\Delta \bar{H}_{dil}$, expresión analítica para determinar L_ϕ); 13-($\Delta \bar{H}_S$, L_ϕ); 17-(L_ϕ).

NaBr: 14-($\Delta \bar{H}_{dil}$, L_1 , L_2); 15-($\Delta \bar{H}_S$, $\Delta \bar{H}_{dil}$, \bar{L}_1 , \bar{L}_2 , L_ϕ); 4-($\Delta \bar{H}_{dil}$); 5-(ΔL_ϕ , $\Delta \bar{H}_{dil}^{df}$); 16-($\Delta \bar{H}_S$, $\Delta \bar{H}_S^{df}$).

NaI : 5-(ΔL_ϕ , $\Delta \bar{H}_{dil}^{df}$); 6-($\Delta \bar{H}_{dil}$, expresión analítica para determinar L_ϕ); 18-(L_1 , L_2); 19-($\Delta \bar{H}_S$); 16-($\Delta \bar{H}_S$, $\Delta \bar{H}_S^{df}$).

KF : 1-(L_ϕ , valores gráficos); 9-(L_ϕ , valores gráficos); 20-($\Delta \bar{H}_{dil}$); 21-($\Delta \bar{H}_S$, $\Delta \bar{H}_S^{df}$, $\Delta \bar{H}_{dil}$); 23-($\Delta \bar{H}_{dil}$).

KBr : 14-($\Delta \bar{H}_{dil}$, L_1 , L_2); 16-($\Delta \bar{H}_S$, $\Delta \bar{H}_S^{df}$); 22-($\Delta \bar{H}_S$); 23-($\Delta \bar{H}_{dil}$).

KI : 23-($\Delta \bar{H}_{dil}$); 22-($\Delta \bar{H}_S$); 16-($\Delta \bar{H}_S$; $\Delta \bar{H}_S^{df}$); 24-($\Delta \bar{H}_S$).

RbF : 25-($\Delta \bar{H}_{dil}$, L_ϕ); 6-($\Delta \bar{H}_{dil}$, expresión analítica para determinar L_ϕ).

RbCl: 2-($\Delta \bar{H}_{dil}$, expresión analítica para interpolación); 6-($\Delta \bar{H}_{dil}$, expresión

analítica para determinar L_ϕ); 24-($\Delta\bar{H}_S$); 26-($\Delta\bar{H}_S$); 27-($\Delta\bar{H}_S$); 28-($\Delta\bar{H}_S$); 29-($\Delta\bar{H}_S$); 30-($\Delta\bar{H}_S$); 31-($\Delta\bar{H}_S$, esta referencia apareció después de finalizados los cálculos; se incluye para completar la bibliografía con vistas a un estudio posterior); 23-($\Delta\bar{H}_{dil}$).

RbBr: 6-($\Delta\bar{H}_{dil}$, expresión analítica para determinar L_ϕ); 31-($\Delta\bar{H}_S$, véase el comentario en el RbCl).

RbI : 6-($\Delta\bar{H}_{dil}$, expresión analítica para determinar L_ϕ); 31-($\Delta\bar{H}_S$, véase el comentario en el RbCl).

CsF : 6-($\Delta\bar{H}_{dil}$, expresión analítica para determinar L_ϕ).

CsCl: 2-($\Delta\bar{H}_{dil}$, expresión analítica para interpolación); 9-(L_ϕ , valores gráficos); 32-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 33-($\Delta\bar{H}_{dil}$, L_ϕ); 26-($\Delta\bar{H}_S$); 27-($\Delta\bar{H}_S$); 28-($\Delta\bar{H}_S$); 29-($\Delta\bar{H}_S$); 30-($\Delta\bar{H}_S$); 23-($\Delta\bar{H}_{dil}$).

CsBr: 6-($\Delta\bar{H}_{dil}$, expresión analítica para determinar L_ϕ); 24-($\Delta\bar{H}_S$); 27-($\Delta\bar{H}_S$); 28-($\Delta\bar{H}_S$).

CsI : 6-($\Delta\bar{H}_{dil}$, expresión analítica para determinar L_ϕ); 27-($\Delta\bar{H}_S$); 28-($\Delta\bar{H}_S$); 34-($\Delta\bar{H}_S$).

NaCl en el intervalo de temperatura 0-100°C

0°C: 36-($\Delta\bar{H}_{dil}$, $\Delta\bar{H}_{dil}^{df}$); 37-($\Delta\bar{H}_S$, además de los valores experimentales de otros autores); 38-($\Delta\bar{H}_S$, estos datos experimentales no se han utilizado por haber conseguido la copia una vez finalizados los cálculos); 39-($\Delta\bar{H}_S$); 40-(L_1 , L_2 , se calculó L_ϕ a partir de L_1 y L_2).

2°C: 41-($\Delta\bar{H}_S$, L_1 , L_2).

5°C: 42-($\Delta\bar{H}_S^{df}$); 43-(L_ϕ , $\Delta\bar{H}_S$, en este trabajo aparecen medidas cada 5°C desde 5 a 25°C. Hemos tenido noticia de su existencia por el trabajo de S. Taniewska-Osińska, R. Logwinienko en la I Krajowa Konferencja Kalorymetrii, Zakopane, 1973, Komunikaty, págs. 25-27. También aparece en la 2ª edición de la monografía de K.P. Mischenko, G.M. Poltoratsky, Thermodynamics and Structure of Aqueous and Non-aqueous Solutions of Electrolytes, Izd. Khimiya, Leningrado, 1976, su referencia 85 en la página 309. El análisis de estas medidas permitirá mejorar la porción de la curva de $-R_T(\partial B/\partial T)$ en función de la temperatura en el intervalo 5-25°C).

10°C: 42-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 44-($\Delta\bar{H}_{dil}$).

12.5°C: 36-($\Delta\bar{H}_{dil}$, $\Delta\bar{H}_{dil}^{df}$).

15°C: 44-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 42-($\Delta\bar{H}_S^{df}$).

20°C: 39-($\Delta\bar{H}_S$); 44-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 45-($\Delta\bar{H}_{dil}$), 47-($\Delta\bar{H}_S$).

25°C: 48-(Compilación casi exhaustiva de $\Delta\bar{H}_{dil}$, L_ϕ mejorada respecto a la dada por Parker, referencia 17 de este anexo); 41-(L_1 , L_2); 2-($\Delta\bar{H}_{dil}$, expresión analítica para interpolación); 49-($\Delta\bar{H}_{dil}$, L_1 , L_2); 50-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 36-($\Delta\bar{H}_{dil}$, $\Delta\bar{H}_{dil}^{df}$); 4-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 6-($\Delta\bar{H}_{dil}$, expresión analítica para determinar L_ϕ); 51-($\Delta\bar{H}_{dil}$, expresión analítica para determinar L_ϕ); 44-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 52-($\Delta\bar{H}_{dil}$, valores tabulados de L_ϕ , L_1 , L_2); 53-($\Delta\bar{H}_{dil}$, $\Delta\bar{H}_S$); 54-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 55-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 56-($\Delta\bar{H}_{dil}$, una vez recalculados los datos ex-

perimentales, no fueron utilizados por mostrar un comportamiento anómalo); 57-($\Delta\bar{H}_{dil}$, utiliza las mismas m_1, m_2 que en la referencia 44 y da la dispersión de los resultados); 9-($\Delta\bar{H}_{dil}^{df}$); 23-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 35-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 58-($\Delta\bar{H}_S$); 26-($\Delta\bar{H}_S$); 24-($\Delta\bar{H}_S$); 16-($\Delta\bar{H}_S, \Delta\bar{H}_S^{df}$); 5-($\Delta L_\phi, \Delta\bar{H}_S^{df}$); 42-($\Delta\bar{H}_S^{df}$); 39-($\Delta\bar{H}_S$); 59-($\Delta\bar{H}_S$); 60-($\Delta\bar{H}_S$); 61-($\Delta\bar{H}_S$); 36-($\Delta\bar{H}_S$); 37-($\Delta\bar{H}_S$).

30°C: 62-($\Delta\bar{H}_{dil}$, expresión analítica para determinar L_ϕ); 49-(L_ϕ).

40°C: 63-($\Delta\bar{H}_{dil}, L_\phi$); 42-($\Delta\bar{H}_S^{df}$); 49-(L_ϕ).

50°C: 42-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 41-(L_1, L_2 , aunque estos datos permiten el cálculo de L_ϕ , no se han utilizado al presentar un comportamiento anómalo); 49-($\Delta\bar{H}_{dil}, L_\phi$); 63-($\Delta\bar{H}_{dil}, L_\phi$).

60°C: 49-(L_ϕ); 63-($\Delta\bar{H}_{dil}, L_\phi$).

70°C: 49-(L_ϕ); 63-($\Delta\bar{H}_{dil}, L_\phi$).

75°C: 42-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 49-($\Delta\bar{H}_{dil}, L_\phi$); 64-($\Delta\bar{H}_{dil}, L_\phi$).

80°C: 49-(L_ϕ); 63-($\Delta\bar{H}_{dil}, L_\phi$).

90°C: 49-(L_ϕ).

100°C: 49-($L_\phi, \Delta\bar{H}_{dil}$); 64-($\Delta\bar{H}_{dil}, L_\phi$).

KCl en el intervalo de temperatura 0-100°C

0°C: 65-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 66-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 37-($\Delta\bar{H}_S$, además de los valores experimentales de otros autores); 38-($\Delta\bar{H}_S$, estos datos experimentales no se han utilizado por haber conseguido la copia una vez finalizados los cálculos).

5°C: 65-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 66-($\Delta\bar{H}_{dil}$).

10°C: 42-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 65-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 66-($\Delta\bar{H}_{dil}$).

12.5°C: 67-($\Delta\bar{H}_{dil}, L_\phi$, interpolada gráficamente); 25-($\Delta\bar{H}_S, L_\phi$).

15°C: 65-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 66-($\Delta\bar{H}_{dil}$).

20°C: 45-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 65-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 66-($\Delta\bar{H}_{dil}$).

25°C: 67-($\Delta\bar{H}_{dil}, L_\phi$, interpolado gráficamente); 2-($\Delta\bar{H}_{dil}$, expresión analítica para interpolación); 4-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 65-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 66-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 56-($\Delta\bar{H}_{dil}$, véase el comentario para el NaCl); 9-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 23-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 35-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 42-($\Delta\bar{H}_{dil}$, este punto no fue utilizado); 58-($\Delta\bar{H}_S$); 26-($\Delta\bar{H}_S$); 68-($\Delta\bar{H}_S$, también de algunos valores de Lange); 16-($\Delta\bar{H}_S, \Delta\bar{H}_S^{df}$); 25-($\Delta\bar{H}_S, L_\phi$); 24-($\Delta\bar{H}_S$); 69-($\Delta\bar{H}_S$); 42-($\Delta\bar{H}_S$, 1 punto que no fue utilizado); 17-(L_ϕ); 31-($\Delta\bar{H}_S$, véase el comentario en el RbCl a 25°C).

30°C: 62-($\Delta\bar{H}_{dil}$, expresión analítica para determinar L_ϕ); 65-($\Delta\bar{H}_{dil}$); 66-($\Delta\bar{H}_{dil}$).

40°C: 70-($\Delta\bar{H}_{dil}, L_\phi$; aunque se determinó $\Delta\bar{H}_{dil}$, los valores experimentales no se dan en el trabajo, solo aparecen unos valores de L_ϕ tabulados para las molalidades experimentales); 71-($\Delta\bar{H}_{dil}^{df}$).

$$50^{\circ}\text{C}: 42 - (\Delta \bar{H}_{\text{dil}}); 71 - (\Delta \bar{H}_{\text{dil}}^{\text{df}}).$$

$$60^{\circ}\text{C}: 70 - (\Delta \bar{H}_{\text{dil}}, L_{\phi}; \text{véase el comentario a } 40^{\circ}\text{C}); 71 - (\Delta \bar{H}_{\text{dil}}^{\text{df}}).$$

$$70^{\circ}\text{C}: 71 - (\Delta \bar{H}_{\text{dil}}^{\text{df}}).$$

$$75^{\circ}\text{C}: 42 - (\Delta \bar{H}_{\text{dil}}).$$

$$80^{\circ}\text{C}: 70 - (\Delta \bar{H}_{\text{dil}}, L_{\phi}; \text{véase el comentario a } 40^{\circ}\text{C}); 71 - (\Delta \bar{H}_{\text{dil}}^{\text{df}}).$$

$$100^{\circ}\text{C}: 72 - (\Delta \bar{H}_{\text{dil}}, L_{\phi}).$$

BIBLIOGRAFIA DEL ANEXO 4

- (1)-W. Birnthal, E. Lange, Z. Elektrochem., 44, 679(1938).
- (2)-A. A. Vichutinskii, A. G. Golikov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 238; 127(1978).
- (3)-Y. C. Wu, T. F. Young, J. Res. NBS, 85, 11(1980).
- (4)-R. H. Wood, R. A. Rooney, J. N. Braddock, J. Phys. Chem., 73, 1673(1969).
- (5)-F. Vaslow, J. Phys. Chem., 75, 3317(1971).
- (6)-J. L. Fortier, P. A. Leduc, J. E. Desnoyers, J. Solution Chem., 3, 323(1974).
- (7)-S. I. Drakin, Ch. Yu-min, Russ. J. Phys. Chem., 38, 1526(1964).
- (8)-E. Lange, F. Dür, Z. Phys. Chem., 121, 361(1926).
- (9)-E. Lange, G. Messner, Z. Elektrochem., 33, 431(1927).
- (10)-K. P. Mischenko, Z. Elektrochem., 36, 777(1930).
- (11)-E. Lange, E. Schwartz, Z. Phys. Chem., 133, 129(1928).
- (12)-P. R. Clayton, A. G. Dunn, S. Holt, L. A. K. Staveley, J. C. S. Faraday Trans. 1, 76, 2362(1980).
- (13)-R. L. Nuttall, K. L. Churney, M. V. Kilday, J. Res. NBS, 83, 335(1978).
- (14)-H. Hammerschmid, A. L. Robinson, J. Am. Chem. Soc., 54, 3120(1932).
- (15)-W. E. Wallace, J. Am. Chem. Soc., 71, 2485(1949).
- (16)-J. Wüst, E. Lange, Z. Phys. Chem., 116, 161(1925).
- (17)-V. B. Parker, Thermal Properties of Aqueous Uni-univalent Electrolytes, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. 2, Washington D. C., 66 págs(1965).
- (18)-I. I. Lonkevich, K. P. Mischenko, S. V. Shadskii, J. Gen. Chem., USSR (Eng. Trans.) 39, 1181(1969).
- (19)-S. Taniewska-Osińska, A. Piekarska, Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Chim., Vol. XXVI, 601(1976).
- (20)-W. Birnthal, E. Lange, Z. Elektrochem., 43, 643(1937).
- (21)-E. Lange, A. Eichler, Z. Phys. Chem., 129, 285(1927).
- (22)-M. E. Efimov, G. N. Klevaichuk, V. A. Medvedev, M. V. Kilday, J. Res. NBS, 84, 273(1979).
- (23)-E. Lange, J. Meixner, Physik. Z., 30, 670(1929).
- (24)-V. K. Abrosimov, A. V. Ionov, G. A. Krestov, Radiokhimiya, 19, 862(1977).
- (25)-E. Lange, J. Monheim, Z. Phys. Chem., 150A, 349(1930).
- (26)-A. Dadgar, M. R. Taherian, J. Chem. Thermodynamics, 9, 711(1977).
- (27)-R. L. Montgomery, R. A. Melaugh, C. C. Lau, G. H. Meier, R. T. Grow, F. D. Rossini, J. Chem. Eng. Data, 23, 245(1978).
- (28)-A. F. Borobev, N. A. Ibragim, S. M. Skuratov, Russ. J. Inorg. Chem., 11, 13(1966).
- (29)-R. I. Sergeeva, S. I. Drakin, M. Kh. Karapetyants, Russ. J. Phys. Chem., 44, 1483(1970).
- (30)-G. K. Johnson, K. H. Gayer, J. Chem. Thermodynamics, 11, 41(1979).
- (31)-R. Weintraub, A. Apelblat, A. Tamir, J. Chem. Thermodynamics, 14, 887(1982).
- (32)-M. S. Stakhanova, K. K. Vlasenko, M. Kh. Karapetyants, I. V. Bazlova, Russ. J. Phys. Chem., 42, 274(1968).
- (33)-A. S. Levine, R. H. Wood, J. Chem. Eng. Data, 15, 33(1970).
- (34)-R. E. Mitchell, J. W. Cobble, J. Am. Chem. Soc., 86, 5401(1964).
- (35)-E. Lange, G. Messner, Naturwissenschaften, 15, 521(1927).
- (36)-T. F. Young, J. S. Machin, J. Am. Chem. Soc., 58, 2254(1936).
- (37)-R. Scholz, Ann. Phys. Chem. (Leipzig), 45, 193(1892).
- (38)-L. Lehtonen, Soc. Sci. Fennica, Comment. Phys. Matem., 1, 13(1922-1923).
- (39)-C. M. Criss, J. W. Cobble, J. Am. Chem. Soc., 83, 3223(1961).
- (40)-Q. D. Craft, W. A. Van Hook, J. Solution Chem., 4, 923(1975).
- (41)-K. P. Mishchenko, I. F. Yakovlev, J. Gen. Chem. USSR, 29, 1735(1959).
- (42)-Q. D. Craft, W. A. Van Hook, J. Solution Chem., 4, 901(1975).
- (43)-S. Taniewska-Osińska, R. Logwinienko, Roczniki Chemii, 47, 1441(1973).
- (44)-E. A. Gulbransen, A. L. Robinson, J. Am. Chem. Soc., 56, 2637(1934).
- (45)-T. W. Richards, A. W. Rowe, J. Am. Chem. Soc., 43, 770(1921).
- (46)-S. G. Lipsett, F. M. G. Johnson, O. Maass, J. Am. Chem. Soc., 49, 925(1927).

- (47)-S. G. Lipsett, F. M. G. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1940(1927).
(48)-L. E. S. Smith, J. T. Cone, W. A. Van Hook, *J. Solution Chem.*, 9, 81(1980).
(49)-E. E. Messikomer, R. H. Wood, *J. Chem. Thermodynamics*, 7, 119(1975).
(50)-T. F. Young, O. G. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 3030(1932).
(51)-J. L. Fortier, P. A. Leduc, P. Picker, J. E. Desnoyers, *J. Solution Chem.*, 2, 467(1973).
(52)-A. L. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 1311(1932).
(53)-R. Bury, A. Mayaffre, M. Chemla, *J. Chim. Phys.*, 73, 935(1976).
(54)-F. J. Millero, L. D. Hansen, E. V. Hoff, *J. Mar. Research*, 31, 21(1973).
(55)-D. W. Anderson, G. N. Malcolm, H. N. Parton, *J. Phys. Chem.*, 64, 494(1960).
(56)-A. E. Stearn, G. Mc. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 42, 18(1920).
(57)-T. M. Herrington, E. L. Mole, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 78, 2095(1982).
(58)-I. V. Bazlova, M. S. Stakhanova, M. Kh. Karapetyants, K. K. Vlasenko, *Russ. J. Phys. Chem.*, 39, 658(1965).
(59)-M. Randall, C. Bisson, *J. Am. Chem. Soc.*, 42, 347(1920).
(60)-G. C. Benson, G. W. Benson, *Rev. Sci. Instr.*, 26, 477(1955).
(61)-L. Benjamin, *Can. J. Chem.*, 41, 2210(1963).
(62)-W. H. Leung, F. J. Millero, *J. Solution Chem.*, 4, 145(1975).
(63)-D. D. Ensor, H. L. Anderson, *J. Chem. Eng. Data*, 18, 205(1973).
(64)-J. E. Mayrath, R. H. Wood, *J. Chem. Thermodynamics*, 14, 15(1982).
(65)-F. R. Pratt, en las International Critical Tables, E. W. Washbrun(Ed.), Vol. V, pág. 160(1929).
(66)-F. R. Pratt, *J. Franklin Institute*, 185, 663(1918).
(67)-E. Lange, P. A. Leighton, *Z. Elektrochem.*, 34, 566(1928).
(68)-N. Fontell, *Soc. Sci. Fenn. Commentat. Phys. Math.*, 10, 1(1938).
(69)-J. R. Partington, W. E. Soper, *Phil. Mag. S. 7*, 7, 209(1929).
(70)-H. P. Snipes, C. Manly, D. D. Ensor, *J. Chem. Eng. Data*, 20, 287(1975).
(71)-W. R. Harrison, E. P. Perman, *Trans. Faraday Soc.*, 23, 1(1927).
(72)-J. E. Mayrath, R. H. Wood, *J. Chem. Thermodynamics*, 14, 563(1982).
(73)-L. F. Silvester, K. S. Pitzer, *J. Solution Chem.*, 7, 327(1978).

ANEXO 5: CALCULO DE $(\partial c/\partial T)$ Y DEL COEFICIENTE DE DILATACION α PARA LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE LOS HALUROS ALCALINOS.

En el estudio de las magnitudes termodinámicas, en nuestro caso mediante el modelo de Bahe, es necesario conocer la dependencia con la temperatura de la concentración c (mol/l) de la disolución. Utilizando las relaciones A.1.1 y A.1.2 que ligan c con m , la $(\partial c/\partial T)_{p,n}$ vendrá dada por las siguientes expresiones:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_{p,n} = \left(\frac{\partial \rho_0}{\partial T}\right)_p m + \left(\frac{\partial B'}{\partial T}\right)_p m^2 + \left(\frac{\partial C'}{\partial T}\right)_p m^3 \quad (\text{A.5.1})$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_{p,n} = \left(\frac{\partial \tilde{\rho}_0}{\partial T}\right)_p m + \left(\frac{\partial \tilde{B}'}{\partial T}\right)_p m^2 \quad (\text{A.5.2})$$

El primer término $(\partial \rho_0/\partial T)$ que depende sólo del disolvente es fácilmente calculable ya que es igual a $-\alpha \rho_0$, datos bien conocidos (Kell, 1967). El cálculo de los restantes, $(\partial B'/\partial T)$, $(\partial C'/\partial T)$ y $(\partial \tilde{B}'/\partial T)$ se ha realizado de dos formas atendiendo a la información disponible. Para el NaCl y el KCl, se tienen un conjunto de valores de \tilde{B}' , B' y C' a varias temperaturas en el intervalo 0-100°C. Se ha utilizado un ajuste en potencias de la temperatura centígrada:

$$\tilde{B}'(t) = \sum_{j \geq 0} \tilde{b}'_j t^j, \quad \tilde{B}'(0) = \tilde{b}'_0 \quad (\text{A.5.3})$$

$$B'(t) = \sum_{j \geq 0} b'_j t^j, \quad B'(0) = b'_0 \quad (\text{A.5.4})$$

$$C'(t) = \sum_{j \geq 0} c'_j t^j, \quad C'(0) = c'_0 \quad (\text{A.5.5})$$

y a través de la derivación del polinomio se tienen los valores de las derivadas a cada temperatura que interesa. En la tabla 5.1 se dan los valores de los coeficientes de \tilde{B}' , B' y C' necesarios para realizar el cálculo de $(\partial c/\partial T)_{p,n}$. Para los valores de b'_0 , b'_0 y c'_0 véase el Anexo 1.

Para los restantes haluros alcalinos, sólo se poseen los valores de \tilde{B}' , B' y C' a 20, 25 y 30°C (véase el Anexo 1). El valor numérico de sus

Soluto	\tilde{b}'_1	\tilde{b}'_2	\tilde{b}'_3	DGM(%)
NaCl (*)	-7.415475×10^{-5}	1.022450×10^{-6}	-3.215242×10^{-9}	0.04
KCl	-7.439107×10^{-5}	1.360293×10^{-6}	-5.443074×10^{-9}	0.25
Soluto	b'_1	b'_2	b'_3	DGM(%)
NaCl	-2.478567×10^{-5}	-4.233596×10^{-7}	6.786125×10^{-9}	0.9
KCl (*)	-1.691109×10^{-4}	2.541697×10^{-6}	-9.486842×10^{-9}	0.19
Soluto	c'_j	c'_2	c'_3	DGM(%)
NaCl	1.345087×10^{-5}	-1.670141×10^{-7}	5.776445×10^{-10}	19.0
KCl (*)	2.652524×10^{-5}	-3.931172×10^{-7}	1.700456×10^{-9}	3.6

Tabla 5.1.- Coeficientes de los desarrollos (A.5.3), (A.5.4) y (A.5.5) en el intervalo 0-100°C para el NaCl y el KCl. Los indicados con *, son los que se han empleado habitualmente en el cálculo de $(\partial c / \partial T)$.

derivadas a 25°C se ha calculado mediante:

$$\left(\frac{\partial \tilde{B}'}{\partial T}\right)_{298.15K} \approx \frac{\tilde{B}'(30^\circ\text{C}) - \tilde{B}'(20^\circ\text{C})}{10} \quad (\text{A.5.6})$$

$$\left(\frac{\partial B'}{\partial T}\right)_{298.15K} \approx \frac{B'(30^\circ\text{C}) - B'(20^\circ\text{C})}{10} \quad (\text{A.5.7})$$

$$\left(\frac{\partial C'}{\partial T}\right)_{298.15K} \approx \frac{C'(30^\circ\text{C}) - C'(20^\circ\text{C})}{10} \quad (\text{A.5.8})$$

es decir, como las pendientes medias en el intervalo 20-30°C. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 5.2.

Una vez se tienen los valores de $(\partial c/\partial T)$ en función de la temperatura y concentración (molalidad) se puede calcular ya, el coeficiente de dilatación de la disolución α :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} = -\frac{1}{c} \left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_{p,n} \quad (\text{A.5.9})$$

Se ha utilizado la siguiente expresión a cada temperatura:

$$\alpha(m) = -\frac{\left(\frac{\partial \rho_0}{\partial T}\right)m + \left(\frac{\partial B'}{\partial T}\right)m^2 + \left(\frac{\partial C'}{\partial T}\right)m^3}{\rho_0 m + B'm^2 + C'm^3} \quad (\text{A.5.10})$$

o en su defecto, empleando \tilde{B}' y $(\partial \tilde{B}'/\partial T)$. Los resultados se han ajustado a una expresión del tipo:

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_{j \geq 1} a_j m^j \quad (\text{A.5.11})$$

donde es el coeficiente de dilatación del disolvente puro y los a_j dependen del tipo de soluto y de la temperatura. Se ha comprobado que bastan dos parámetros a_1, a_2 para representar la curva $\alpha = \alpha(m)$, aunque pueden utilizarse más si ello fuera necesario en un futuro (para aumentar el rango de concentraciones cubierto, por ejemplo). En las tablas 5.3, 5.4 y 5.5 se dan los coeficientes a_1, a_2 para el KCl y el NaCl en función de la temperatura, así como para el resto de los haluros alcalinos a 25°C.

Soluto	$(\partial\tilde{B}'/\partial T)\times 10^5$	$(\partial B'/\partial T)\times 10^5$	$(\partial C'/\partial T)\times 10^6$
LiCl	-0.402769	-48.5705	34.4226
LiBr	40.8015	9.8886	-8.80068
LiI	15.403	4.68291	-6.63513
NaBr	-3.54983	-7.23031	6.74604
NaI	-2.02376	-6.50339	2.37043
KBr	-2.52303	-5.65343	6.63622
KI	-1.95786	-5.72156	5.88757
CsCl	0.663437	-2.50056	1.91227
CsBr	-2.21584	-4.69305	4.9678
CsI	-4.36891	-7.89728	3.32049
RbCl	-1.19099	-3.04043	2.58685
RbBr	-2.17292	-4.25067	3.23799
RbI	-2.91802	-6.67725	7.52313

Tabla 5.2.- Valores de $(\partial\tilde{B}'/\partial T)$, $(\partial B'/\partial T)$ y $(\partial C'/\partial T)$ a 25°C para las disoluciones acuosas de varios haluros alcalinos. Nótese el comportamiento anómalo de las sales de Li ya comentado por Bahe(1972b). Este efecto se traduce después, en las expresiones de los coeficientes de dilatación de las disoluciones. Para el NaF, KF, CsF y RbF se tiene la aproximación $(\partial C'/\partial T) \simeq (\partial \rho_0/\partial T)m$.

t(°C)	$a_1 \times 10^5$	$a_2 \times 10^6$	DGM(%)	m_{\max}
0	17.1386	-25.5021	.64	3.8
5	14.8362	-21.7972	.41	3.8
10	12.6580	-18.3822	.29	3.8
15	10.5968	-15.2239	.21	3.8
20	8.7137	-12.5403	.21	4.2
25	6.9376	-10.0278	.20	4.6
30	5.2345	- 7.5691	.15	4.6
40	2.2407	- 3.5063	.09	5.2
50	-0.2817	- 0.2945	.005	5.2
60	-2.2627	1.8590	.04	5.2
70	-3.6955	2.9542	.06	5.2
80	-4.5671	2.9703	.06	5.2
90	-4.8642	1.8858	.04	5.2
100	-4.5499	- 0.3310	.003	5.2

Tabla 5.3.- Coeficientes del ajuste $\alpha = \alpha_0 + a_1 m + a_2 m^2$ para las disoluciones acuosas de KCl en función de la temperatura. Los valores de α_0 son los de Kell(1967); m_{\max} es la máxima molalidad considerada en la obtención de $\alpha = \alpha(m)$.

t(°C)	$a_1 \times 10^5$	$a_2 \times 10^7$	DGM
0	7.2352	15.3447	.14
5	6.4096	13.4563	.06
10	5.5951	11.9769	.04
15	4.8186	10.4910	.03
20	4.0793	9.0083	.03
25	3.3789	7.5501	.02
30	2.7181	6.1320	.02
40	1.5175	3.4686	.008
50	0.4808	1.1056	.003
60	-0.3889	-0.8946	.002
70	-1.0880	-2.4910	.005
75	-1.3722	-3.1297	.006
80	-1.6121	-3.6598	.007
90	-1.9563	-4.3913	.007
100	-2.1144	-4.6852	.007

Tabla 5.4.- Coeficientes del ajuste $\alpha = \alpha_0 + a_1 m + a_2 m^2$ para las disoluciones acuosas de NaCl en función de la temperatura. Los valores de α_0 son los de Kell(1967). La molalidad máxima es siempre 6m.

Soluto	$a_1 \times 10^5$	$a_2 \times 10^6$	DGM(%)	m_{\max}
LiCl	51.9815	-33.8920	.93	10.0
LiBr	-9.5724	8.0074	.63	5.0
LiI	-4.0511	6.6575	.33	5.0
NaBr	8.1898	-6.2539	.25	6.4
NaI	7.7007	-1.0048	.37	10.0
KBr	6.8908	-6.2846	.27	5.6
KI	7.5659	-5.8688	.67	7.4
CsCl	3.9868	-1.9677	.75	11.0
CsBr	6.2669	-4.4531	.31	5.8
CsI	9.5436	0.5234	.07	3.8
RbCl	4.1922	-2.4324	.36	8.4
RbBr	5.5888	-2.6416	.31	7.2
RbI	8.5677	-6.9954	.46	5.8

Tabla 5.5.- Coeficientes del ajuste $\alpha = \alpha_0 + a_1 m + a_2 m^2$ para las disoluciones acuosas de los haluros alcalinos a 25°C. Los valores de α_0 son los de Kell (1967). Para el NaF, KF, CsF y RbF se toma la aproximación $\alpha \approx \alpha_0$; m_{\max} es la máxima molalidad considerada en la obtención de $\alpha = \alpha(m)$.

ANEXO 6: REFERENCIAS DE $C_{p,\phi}$ Y C_p PARA EL NaCl A 25°C CONSIDERADAS EN EL CAPITULO 6

El análisis de las compilaciones existentes (Parker, 1965; Landolt-Börnstein, 1977; Smith-Magovan y Goldberg, 1979) nos ha permitido realizar una primera selección de las mejores referencias existentes en la bibliografía de $C_{p,\phi}$ y C_p . Posteriormente, se ha completado con las últimas publicaciones aparecidas. En la bibliografía numerada que a continuación se expone, aparecen todos los trabajos originales que se han empleado en el estudio de $C_{p,\phi}$ mediante el modelo de Bahe para las disoluciones acuosas de NaCl a 25°C, realizado en el capítulo 6. Como única excepción, citaremos la referencia (19), que apareció cuando este trabajo estaba en fase de redacción. Se incluye aquí sólo para completar la bibliografía.

BIBLIOGRAFIA DEL ANEXO 6

- (1)- G.C.Alfred, E.M.Woolley, J. Chem. Thermodynamics, 13, 147 (1981)
- (2)- J.E.Tanner, F.W.Lamb, J. Solution Chem, 7, 303 (1978)
- (3)- M.Randall, F.D.Rossini, J.AM.Chem.Soc., 51, 323 (1929)
- (4)- J.L.Fortier, P.A.Leduc, J.E.Desnoyers, J.SolutionChem, 3, 323 (1974)
- (5)- M.A.Simard, J.L.Fortier, Can.J.Chem, 59, 3208 (1981)
- (6)- P.P.Singh, E.M. Woolley, K.G. McCurdy, L.G.Hepler, Can.J.Chem., 54, 3315 (1976).
- (7)- I.V.Olofsson, J.Chem.Thermodynamics, 11, 1005 (1979)
- (8)- P.Picker, P.A.Leduc, P.R.Philip, J.E.Desnoyers, J.Chem. Thermodynamics, 3, 631 (1971).
- (9)- J.E.Desnoyers, C. de Visser, G.Perron, P.Picker, J.Solution.Chem., 5 605 (1976)
- (10)- M.Randall, W.D.Ramage, J. Am.Chem.Soc. 49, 93 (1927)
- (11)- C.B.Hess, B.E.Gramkee, J.Phys.Chem., 44, 483 (1940)
- (12)- C.B.Hess, J.Phys.Chem., 45, 755 (1941)
- (13)- M.S.Stakhanova, V.A.Vasilev, Russ.J.Phys.Chem, 37, 839 (1963).
- (14)- M.S.Stakhanova, M.kh.karapet'yants, V.A.Vasilev, Yn.A.Epikhin, Russ. J.Phys.Chem., 38, 1306 (1964).
- (15)- Yu.A.Epikhin, M.S.Stakhanova, Russ.J.Phys.Chem., 41, 1157 (1967).
- (16)- I.Grenthe, G.Hessler, H.Ots, Acta Chem.Scand., 27, 2543 (1973)
- (17)- E.E.Messikomer, R.H.Wood, J.Chem.Thermodynamics, 7, 119 (1975)
- (18)- G.Perron, A.Roux, J.E.Desnoyers, Can.J.Chem., 59, 3049 (1981)
- (19)- J.F.Alary, M.A.Simard, J.DUmont, C.Jolicoeur, J.Solution.Chem., 11, 755 (1982).

10. BIBLIOGRAFIA GENERAL

- Arányi, L., Liszi, J. (1981), *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 106, 325.
- Bahe, L.W. (1972a), *J. Phys. Chem.*, 76, 1062.
- Bahe, L.W. (1972b), *J. Phys. Chem.*, 76, 1608.
- Bahe, L.W., Oarker, D. (1975), *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 5664.
- Bennetto, H.P. (1973), *Ann. Reports (A)*, 70, 223.
- Ben-Naim, A. (1975), *J. Phys. Chem.*, 79, 1268.
- Ben-Naim, A. (1980), *Hydrophobic Interactions*, Plenum Press, New York.
- Benson, G.C. (1954), *Can. J. Chem.*, 32, 802.
- Bloom, H., Snook, I.K. (1974), "Models for Molten Salts" en *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 9, B.E. Conway y J.O'M. Bockris (Eds.), Plenum Press, New York.
- Bonner, O.D., Cerutti, P.J. (1976), *J. Chem. Thermodynamics*, 8, 105.
- Bradley, D.J., Pitzer, K.S. (1979), *J. Phys. Chem.*, 83, 1599.
- Cavell, E.A.S. (1982), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 78, 537.
- Chelkowski, A. (1980), *Dielectric Physics*, Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Vol. 9, Elsevier Scientific Publishing Company y PWN-Polish Scientific Publishers, Amsterdam, Warszawa.
- Clarke, E.C.W., Glew, D.N. (1980), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 76, 1911.
- Cobble, J.W., Murray Jr., R.C., Sen, U. (1981), *Nature*, 291, 566.
- Conway, B.E., Desnoyers, J.E., Smith, A.C. (1964), *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, A256, 389.
- Conway, B.E. (1979), "Activity Coefficients and Hydration of Ions", en *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, Vol. 1, R.M. Pytkowicz (Ed.), CRC Press, Florida.
- Conway, B.E. (1981), *Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics*, Elsevier, Amsterdam, Oxford-New York.
- Craft, Q.D., Van Hook, W.A. (1975), *J. Solution Chem.*, 4, 901.
- Debye, P., Hückel, E. (1923), *Z. Physik*, 24, 185, 305.
- Dejak, C., Mazzei, I. (1957), *Ann. Chim.*, 47, 1059.
- Desnoyers, J.E., Conway, B.E. (1964), *J. Phys. Chem.*, 68, 2305.
- Desnoyers, J.E., De Visser, C., Perron, G., Picker, P. (1976), *J. Solution Chem.*, 5, 605.
- Desnoyers, J.E. (1979), "Experimental Techniques: Cryoscopy and Other Methods" en *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, Vol. 1, R.M. Pytkowicz (Ed.), CRC Press, Florida, Cap. 6.
- Dunn, L.A., Stokes, R.H. (1969), *Trans. Far. Soc.*, 65, 2906.
- Enderby, J.E., Neilson, G.W. (1981), *Rep. Prog. Phys.*, 44, 593.
- Epikhin, Yu.A., Stakhanova, M.S., Karapet'yants, M.Kh. (1966), *Russ. J. Phys. Chem.*, 40, 201.
- Ergin, Yu.V., Koop, O.Ya., Khrapko, A.M. (1981a), *Russ. J. Phys. Chem.*, 55, 90.
- Ergin, Yu.V., Koop, O.Ya., Khrapko, A.M. (1981b), *Russ. J. Phys. Chem.*, 55, 842.
- Evjen, H.M., Zwicky, F. (1929), *Phys. Rev.*, 33, 860.
- Falkenhagen, H. (1934), *Electrolytes*, Oxford University Press.
- Falkenhagen, H. (1971), *Theorie der Elektrolyte*, S. Hirzel Verlag, Leipzig.
- Fortier, J.L., Leduc, P.A., Desnoyers, J.E. (1974, 1974a), *J. Solution Chem.*, 3, 323.
- Fortier, J.L., Philip, P.R., Desnoyers, J.E. (1974b), *J. Solution Chem.*, 3, 523.
- Fortier, J.L., Desnoyers, J.E. (1976), *J. Solution Chem.*, 5, 297.
- Frank, H.S., Evans, M.W. (1945), *J. Chem. Phys.*, 13, 507.
- Frank, H.S., Wen, W.Y. (1957), *Discussions of the Faraday Society*, 24, 133.
- Frank, H.S., Thompson, P.T. (1959a), *J. Chem. Phys.*, 31, 1086.
- Frank, H.S., Thompson, P.T. (1959b), en *The Structure of Electrolytic Solutions*, W.J. Hamer (Ed.), John Wiley and Sons, New York, Cap. 8.
- Friedman, H.L. (1970), *Mod. Aspects Electrochem.*, 6, 1.
- Friedman, H.L. (1977), *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 64, 7.
- Friedman, H.L. (1982), *J. Chem. Phys.*, 76, 1092.

- Friedman, H.L., Dale, W.D.T. (1977), "Electrolyte Solutions at Equilibrium" en Statistical Mechanics, Part A: Equilibrium Techniques, B.J. Berne (Ed.), Plenum Press, New York and London, Cap. 3.
- Fuoss, R.M. (1968), Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., 61, 775.
- Gatty, O. (1931), Phil. Mag., 7, 11, 1082.
- Ghosh, B.N. (1980), J. Ind. Chem. Soc., 57, 398.
- Ghosh, B.N. (1981), J. Ind. Chem. Soc., 58, 675.
- Ghosh, B.N. (1982), J. Ind. Chem. Soc., 59, 737.
- Giordano, G.M., Longhi, P., Mussini, T., Rondinini, S. (1977), J. Chem. Thermodynamics, 9, 997.
- Gibbard, H.F., Scatchard, G., Rousseau, R.A., Creek, J.L. (1974), J. Chem. Eng. Data, 19, 281.
- Glasstone, S. (1955), Termodinámica para Químicos, Ed. Aguilar, Madrid.
- Glueckauf, E. (1959), en The Structure of Electrolytic Solutions, W.J. Hamer (Ed.), John Wiley and Sons, New York, Cap. 4.
- Goldberg, R.N. (1981), Proceedings of the Workshop on Techniques for Measurement of Thermodynamic Properties, Albany, Oregon, August 21-23. Compiled by N.A. Gokcen, R.V. Mrazek and L.B. Pankratz. Bureau of Mines Information Circular 8853 (1981).
- Gómez Estévez, J.L. (1981), Tesis de Licenciatura, Departamento de Termología, Universidad de Barcelona, Enero de 1981.
- Gómez Estévez, J.L., Torra, V. (1983), An. Quim. Ser. A, 79, 49.
- Grahame, D.C. (1950), J. Chem. Phys., 18, 903.
- Grahame, D.C. (1953), J. Chem. Phys., 21, 1054.
- Greenwood, N.N. (1970), Cristales Iónicos, defectos reticulares y no estequiometría, Editorial Alhambra, Madrid.
- Griffiths, T.R., Wijayanayake, R.H. (1981), en Ionic Liquids, D. Inman y D.G. Lovering (Eds.), Plenum Press, New York, Cap. 6.
- Gucker, F.T., Jr. (1934), J. Am. Chem. Soc., 56, 1017.
- Gucker, F.T., Jr. (1933), Chem. Rev., 13, 111.
- Gucker, F.T., Jr. (1949), Ann. N.Y. Acad. Sci., 51, 680.
- Gucker, F.T., Jr., Schminke, K.H. (1932), J. Am. Chem. Soc., 54, 1358.
- Guggenheim, E.A., Prue, J.E. (1954), Trans. Far. Soc., 50, 710.
- Hamer, W.J., Wu, Yung-Chi (1972), J. Phys. Chem. Ref. Data, 1, 1047.
- Hammerschmidt, H., Lange, E. (1932), Z. Phys. Chem., 160A, 445.
- Harned, H.S., Owen, B.B. (1958), The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, 3rd. Edition, Reinhold Publishing Company, New York.
- Hellemans, L., De Maeyer, M. (1982), J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 78, 401.
- Hill, T.L. (1956), Statistical Mechanics, Mc Graw-Hill, New York. Véase también el capítulo 19 del libro del mismo autor, Introducción a la Termodinámica Estadística, Ed. Paraninfo, Madrid, 1970.
- Holub, K., Kornyshev, A.A. (1976), Z. Naturforsch., 31a, 1601.
- Holub, K., Kornyshev, A.A., J. Electroanal. Chem., 142, 57.
- Hurlen, T. (1980), Acta Chem. Scand., A34, 7.
- International Critical Tables (1928), E.W. Washburn (Ed.), Mc Graw-Hill, New York.
- Karapetyants, M.Kh. (1978), Chemical Thermodynamics, Mir Publishers, Moscow.
- Kawaizumi, F., Suzuki, H., Nomura, H., Miyahara, Y. (1982), Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 2771.
- Kell, G.S. (1967), J. Chem. Eng. Data, 12, 67; Kell, G.S. (1975), J. Chem. Eng. Data, 20, 97.
- Keyes, F.G. (1958), Trans. Am. Soc. Mech. Eng., 78, 555, citado por Rard et al. (1977).
- Kharkats, YU. I., Kornyshev, A.A., Vorotyntsev, M.A. (1976), J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 72, 361.
- Kornyshev, A.A. (1981), Electrochimica Acta, 26, 1.
- Laidler, K.J. (1959), Can. J. Chem., 37, 138.
- La Mer, V.K., Cowperthwaite, I.A. (1933), J. Am. Chem. Soc., 55, 1004.
- Landolt-Börnstein (1976), New Series, Group IV, Vol. 2, Heats of Mixing and

- Solution, K. Schäfer (Ed.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Landolt-Börnstein (1977), New Series, Group IV, Vol. 1b, Densities of Binary Aqueous Systems and Heat Capacities of Liquid Systems, K. Schäfer (Ed.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
 - Lange, E., Robinson, A. L. (1930), *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 2811.
 - Lange, E. (1959), "Heats of Dilution of Dilute Solutions of Strong and Weak Electrolytes" en The Structure of Electrolytic Solutions, W. J. Hamer (Ed.), John Wiley and Sons, New York.
 - Lange, E. (1962), "Über Integrale Verdünnungswärmen Starker Elektrolyte im Gebiet des Debye-Hückelschen Grenzgesetzes" en Electrolytes, B. Pesce (Ed.), Pergamon Press, Oxford.
 - Lattey, R. T., Davies, W. G. (1931), *Phil. Mag.*, S. 7, XII, 1019.
 - Latysheva, V. A. (1973), *Russ. Chem. Rev.*, 42, 803.
 - Lebed, V. I., Aleksandrov (1964), *Russ. J. Phys. Chem.*, 38, 1414.
 - Lee, I., Hyne, J. B. (1973), *Can. J. Chem.*, 51, 1885.
 - Levesque, D. Weis, J. J., Patey, G. N. (1980), *J. Chem. Phys.*, 72, 1887.
 - Lietzke, M. H., Stoughton, R. W., Fuoss, R. M. (1968), *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, 59, 39.
 - Liszi, J. Mészáros, L., Ruff, I. (1981), *J. Chem. Phys.*, 74, 6896.
 - Longhi, P., Mussini, T., Osimani, C. (1974), *J. Chem. Thermodynamics*, 6, 227.
 - LoSurdo, A., Azola, E. M., Millero, F. J. (1982), *J. Chem. Thermodynamics*, 14, 649.
 - Malmberg, C. G., Maryott, A. A. (1956), *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 56, 1.
 - Marcus, Y. (1977), Introduction to Liquid State Chemistry, John Wiley and Sons, London, New York.
 - Mazo, R. M., Mou, C. Y. (1979), "Introduction to the Statistical Mechanics of Solutions" en Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, Vol. 1, R. M. Pytkowicz (Ed.), CRC Press, Florida.
 - McCullough, J. P., Pennington, R. E., Waddington, G. (1952), *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4439.
 - McGlashan, M. L. (1979), Chemical Thermodynamics, Academic Press, London.
 - McQuarrie, D. A. (1973), Statistical Thermodynamics, Harper and Row, New York.
 - McQuarrie, D. A. (1976), Statistical Mechanics, Harper and Row, New York.
 - Messikomer, E. E., Wood, R. H. (1975), *J. Chem. Thermodynamics*, 7, 119.
 - Messner, G. (1927), *Z. Elektrochem.*, 33, 440.
 - Mikulin, G. I. (1968), Problems of the Physical Chemistry of Solutions of Electrolytes (En ruso), Izd. Khimiya, Leningrado.
 - Millero, F. J. (1979), "Effects of Pressure and Temperature on Activity Coefficients", en Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, Vol. 2, R. M. Pytkowicz (Ed.), CRC Press, Florida, Cap. 2.
 - Mishchenko, K. P., Poltoratsky, G. M. (1968), Problems of The Thermodynamics and Structure of Aqueous and Non-Aqueous Electrolyte Solutions, Izd. Khimiya, Leningrado (en ruso).
 - Mishchenko, K. P. (1972a), "Thermodynamics of Electrolyte Solutions", en Thermochemistry and Thermodynamics, MTP International Review of Science, Physical Chemistry, Series One, Colume 10, H. A. Skinner Volume Editor, Butterworths & University Park Press.
 - Mishchenko, K. P. (1972b), "Studies on Concentrated Electrolyte Solutions in Different Solvents and at Different Temperatures", "review" en *Russ. J. Phys. Chem.*, 46, 1705.
 - Mishchenko, K. P., Poltoratsky, G. M. (1976), Thermodynamics and Structure of Aqueous and Non-Aqueous Electrolyte Solutions, Izd. Khimiya, Leningrado (en ruso).
 - Morel, J. P. (1980), *J. Chem. Educ.*, 56, 246.
 - Mussini, T., Maina, A., Pagella, A. (1971), *J. Chem. Thermodynamics*, 3, 281.
 - Mussini, T., Longhi, P., Riva, G. (1972), *J. Chem. Thermodynamics*, 4, 591.

- Novoselov, N.P., Mishchenko, K.P. (1971), *Russ. J. Phys. Chem.*, 45, 709.
- Noyes, R.M. (1962), *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 513.
- Olofsson, I.V. (1979), *J. Chem. Thermodynamics*, 11, 1005.
- Owen, B.B., Miller, R.C., Milner, C.E., Cogan, H.L. (1961), *J. Phys. Chem.*, 65, 2065.
- Padova, J. (1963), *J. Chem. Phys.*, 39, 1552.
- Panofsky, W.K.H., Phillips, M. (1962), Classical Electricity and Magnetism, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, págs. 107-111.
- Parker, V.B. (1965), Thermal Properties of Aqueous Uni-univalent Electrolytes, NSRDS, NBS 2, Washington D.C.
- Pepela, C.N., Dunlop, P.J. (1972), *J. Chem. Thermodynamics*, 4, 255.
- Philip, P.R., Desnoyers, J.E. (1972), *J. Solutions Chem.*, 1, 353.
- Picker, P., Leduc, P.A., Philip, P.R., Desnoyers, J.E. (1971), *J. Chem. Thermodynamics*, 3, 631.
- Platford, R.F. (1979), "Experimental Methods: Isopiestic" en Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, Vol.1, R.M. Pytkowicz (Ed.), CRC Press, Florida, Cap.3.
- Pytkowicz, R.M., Johnson, K.S. (1979), "Lattice Theories and a New Lattice Concept for Ionic Solutions" en Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, Vol.1, R.M. Pytkowicz (Ed.), CRC Press, Florida, Cap.8.
- Randall, M., Rossini, F.D. (1929), *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 323.
- Rard, J.A., Habenschuss, A., Spedding, F.H. (1977), *J. Chem. Eng. Data*, 22, 180.
- Rasaiah, J.C. (1973), en The Physical Chemistry of Aqueous Systems, R.L. Kay (Ed.), Plenum Press, New York, pág. 203.
- Robinson, R.A., Stokes, R.H. (1955), Electrolyte Solutions, Butterworths Scientific Publications, London.
- Ruff, I. (1977), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 73, 1858.
- Ruff, I., Liszi, J., Mészáros, L. (1980), *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 104, 69.
- Ruff, I., Pálincás, G., Gombos, K. (1981), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 77, 1189.
- Ruff, I. (1982), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 78, 617.
- Rustkov, A.P. (1960), *Russ. J. Phys. Chem.*, 34, 347.
- Scatchard, G. (1931), *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 2037.
- Silvester, L.F., Pitzer, K.S. (1978), *J. Solution Chem.*, 7, 327.
- Singh, P.P. (1977), *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 1312.
- Smith, L.E.S., Cone, J.T., Van Hook, W.A. (1980), *J. Solution Chem.*, 9, 81.
- Smith-Magovan, D., Goldberg, R.N. (1979), A Bibliography of Sources of Experimental Data Leading to Thermal Properties of Binary Aqueous Electrolyte Solutions, NBS Special Publication 537, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington, D.C. 20234.
- Smith-Magovan, D., Wood, R.H. (1981), *J. Chem. Thermodynamics*, 13, 1047.
- Staples, B.R., Nuttall, R.L. (1976), Computer Programs for the Evaluation of Activity and Osmotic Coefficients, NBS Technical Note 928, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington D.C.
- Staples, B.R., Nuttall, R.L. (1977), *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 6, 385.
- Stimson, H.F. (1955), *Am. J. Physics*, 23, 614.
- Stillinger Jr., F.H. (1964), "Equilibrium Theory of Pure Fused Salts" en Molten Salt Chemistry, M. Blander (Ed.), Interscience Publishers, New York, London, Sydney.
- Stokes, R.H. (1979), "Thermodynamics of Solutions" en Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, R.M. Pytkowicz (Ed.), CRC Press, Florida, Vol.1, Cap.1.
- Tamm, I.E. (1979), Fundamentos de la Teoría de la Electricidad, Ed. Mir, Moscú, págs. 164-171.
- Teitler, S., Ginsburg, N. (1956), *J. Chem. Phys.*, 25, 783.
- Uematsu, M., Franck, E.U. (1980), *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 9, 1291.
- UIQPA-IUPAC (1981), Manual de Símbolos y Terminología de las Magnitudes y Unidades Físico-Químicas, Real Sociedad Española de Química, Madrid.

- Vdovenko, V.M., Gurikov, Yu.V., Legin, E.K. (1968a), Russ. J. Phys. Chem., 42, 15.
- Vdovenko, V.M., Gurikov, Yu.V., Legin, E.K. (1968b), Russ. J. Phys. Chem., 42, 207.
- Wesler, A., Greespan, L. (1971), J. Res. Nat. Bur. Stand (U.S.), 75A, 213.
- Wood, R.H., Smith-Magovan, D. (1980), "Flow Calorimetry at Temperatures up to 325°C" en Thermodynamics of Aqueous Systems with Industrial Applications, ACS Symposium Series, N° 133, pags. 569-580.
- Wood, R.H., Quint, J.R., Grolier, J.P.E. (1981), J. Phys. Chem., 85, 3944.

UNIVERSIDAD DE BARCELONA

Leida esta Memoria el día 7 de juio de 1983 en la Facultad de Física, ante el siguiente Tribunal:

PRESIDENTE

[Signature]

VOCALES

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

fué calificada de sobresaliente cum laude

[Signature]

