

Tesis de Posgrado

Coeficientes de actividad del ión hidrógeno en soluciones acuosas diluídas de SO_4H_2 en presencia de diferentes tipos de electrolitos : estudio experimental de la hipótesis de la independencia de los coeficientes de actividad de los iones

Puente, Heberto A.

1939

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Puente, Heberto A.. (1939). Coeficientes de actividad del ión hidrógeno en soluciones acuosas diluídas de SO_4H_2 en presencia de diferentes tipos de electrolitos : estudio experimental de la hipótesis de la independencia de los coeficientes de actividad de los iones. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0242_Puente.pdf

Cita tipo Chicago:

Puente, Heberto A.. "Coeficientes de actividad del ión hidrógeno en soluciones acuosas diluídas de SO_4H_2 en presencia de diferentes tipos de electrolitos : estudio experimental de la hipótesis de la independencia de los coeficientes de actividad de los iones". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1939.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0242_Puente.pdf

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

COEFICIENTES DE ACTIVIDAD DEL ION HIDROGENO EN SOLUCIONES ACUOSAS
DILUIDAS DE SO_4H_2 EN PRESENCIA DE DIFERENTES TIPOS DE ELECTROLITOS

Estudio experimental de la hipótesis de la independen
cia de los coeficientes de actividad de los iones.

Tesis: 242



Tesis presentada por Heberto A. Puente para optar
al título de DOCTOR en QUIMICA

1939

GENERALIDADES

Las propiedades de las soluciones electrolíticas fueron interpretadas claramente por vez primera por Svante Arrhenius ¹ suponiendo que las moléculas de un electrolito se hallan disociadas en mayor o menor grado en partículas eléctricamente cargadas llamadas iones. La interpretación del coeficiente "i" de Van't Hoff ² fué uno de los primeros triunfos de la teoría de la disociación electrolítica. La buena concordancia obtenida para el grado de disociación α calculado por métodos tonométricos (presión osmótica, crioscopia y ebulloscopia) y por medidas de conductividad interpretadas según Arrhenius y Planck ³ suponiendo la movilidad de los iones independiente de la concentración fué la primera comprobación experimental cuantitativa de la teoría de Arrhenius. Debe destacarse sin embargo, que existe entre los valores de α calculados con ambos métodos diferencias sistemáticas que no pueden atribuirse a errores experimentales. Además estas diferencias son tanto más netas cuanto más se aparta el electrolito del tipo simple uniunivalente.

Los métodos experimentales citados permitieron conocer un gran número de electrolitos cuyo α era vecino a 1 (electrolitos fuertes), otros cuyo α generalmente era menos que 0,1 (electrolitos débiles) y finalmente un reducido número de electrolitos intermedios entre los de los dos grupos citados.

La teoría de Arrhenius admite que existe en las soluciones electrolíticas un equilibrio químico entre los iones y las moléculas no disociadas que sigue la ley de acción de masas de Guldberg y Waage. ⁴ La aplicación de esta ley al equilibrio químico citado conduce a la llamada "ley de dilución de Ostwald" ⁵ que expresa la variación de la conductividad de los electrolitos con la concentración.

Por otra parte Nernst ⁶ considerando a) que en una solución saturada de una sal poco soluble se establece un equilibrio físico entre la sal disuelta y la sal sólida y un equilibrio en la solución entre las moléculas no disociadas y los iones productos de la disociación electrolítica y b) que la concentración de las moléculas no disociadas tiene un valor constante (a temperatura constante) dependiente de la tensión de vapor del sólido, deduce que el producto de las concentraciones de cada ión elevado a una potencia igual al número de iones que da cada molécula al ionizarse, es una constante para cada temperatura llamada "producto de solubilidad".

Los resultados experimentales mostraron que las previsiones de la teoría de la disociación electrolítica se cumplen bastante bien para los electrolitos débiles, pero en cambio para los electrolitos fuertes se obtienen notables discrepancias sobre todo en soluciones diluídas. Una exposición de las discrepancias entre la experiencia y la teoría clásica de Arrhenius en el caso de electrolitos fuertes puede verse en el capítulo IV de "Electrolytes" de Hans Falkenhagen. Resulta de estas observaciones experimentales que la carga eléctrica de los iones, despreciada en la teoría clásica, influye poderosamente en el comportamiento de los electrolitos fuertes.

Ahora bien, las propiedades de las soluciones diluídas cuando no existen cargas eléctricas o cuando son de influencia despreciable se deducen de la teoría de las soluciones ideales de Planck ⁷ y puesto que hay que atribuir principalmente a la carga de los iones las anomalías termodinámicas en soluciones diluídas de los electrolitos fuertes, se plantea el problema de saber como deben modificarse las fórmulas de la teoría de las soluciones ideales para que reproduzcan los valores experimentales de las soluciones reales (elec

trolitos fuertes). Ello puede lograrse ya sea agregando a la expresión de una propiedad de las soluciones ideales (la energía libre F por ejemplo) un término empírico que medirá la imperfección de la solución; o bien agregando a la expresión de F de la solución ideal la variación de energía libre correspondiente al proceso de descarga en forma reversible de los iones de la solución real.⁸ El primer método es puramente formal e independiente de toda hipótesis física y fué adoptado por G. N. Lewis aplicando la noción de actividad introducida en el lenguaje químico por él. El segundo método fué empleado por P. Debye y E. Hückel⁹ en su teoría física explicativa del comportamiento de los electrolitos fuertes.

Ambas formas de encarar el problema llegan a un resultado común: para soluciones diluídas de electrolitos fuertes se obtienen fórmulas que reproducen los valores experimentales si se substituyen en las expresiones de las soluciones ideales las concentraciones por las actividades, o sea si se multiplican las concentraciones por los llamados coeficientes de actividad. Vamos a estudiar las soluciones de electrolitos fuertes desde el punto de vista adoptado por Lewis.

Gilbert Newton Lewis en una serie de trabajos introdujo los conceptos formales de fugacidad¹⁰ y actividad¹¹ que son la medida en unidades de presión o de concentración, de lo que llama "escaping tendency".¹² Las propiedades de estas funciones y los métodos experimentales utilizados para su medida pueden verse en los libros "Thermodynamics and free energy of chemical substances" de G.N. Lewis y M. Randall (1923) y H.S. Taylor "A treatise on physical Chemistry" 2a. edición 1931, tomo 1, capítulo 12, página 754. Dada la naturaleza de estas funciones resulta que todas las fórmulas en que figuren concentraciones siempre serán válidas cuando se substituyen por ac-

tividades las concentraciones. Por lo tanto, si en la teoría clásica la consideración del equilibrio de disociación iónica de un electrolito binario conduce a la expresión $\frac{c_+ \cdot c_-}{c} = K$ donde c_+ y c_- son respectivamente, las concentraciones de los iones positivo y negativo y c la concentración del electrolito no disociado, ahora, de acuerdo con Lewis se debe escribir $\frac{a_+ \cdot a_-}{a} = K_1$. Ahora bien, puesto que no se tiene ningún método para determinar los valores por separado de a_+ , a_- y a , Lewis hace por convención $a_+ \cdot a_- = a$ es decir, llama actividad de un electrolito binario al producto de la actividad de sus iones. Para estos electrolitos, a dilución infinita, las actividades del anión y del catión son las mismas e iguales a su molalidad, es decir $a_+ = a_- = a^{\frac{1}{2}} m^{\frac{1}{2}}$. A cualquier otra concentración no puede saberse en que relación se hallan a_+ y a_- , pero sí puede conocerse el valor de la media geométrica de las actividades de los dos iones pues $(a_+ \cdot a_-)^{\frac{1}{2}} = a_+^{\frac{1}{2}} = a_-^{\frac{1}{2}}$. La actividad media de los iones a_+ dividida por la molalidad del electrolito binario da una cantidad γ llamada coeficiente de actividad estequiométrico ¹³ o también grado termodinámico de disociación. Cuando el electrolito considerado no es binario sino que se disocia en $\nu = \nu_- + \nu_+$ iones entonces es

$$a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = a^{\nu} \quad ; \quad a_+ = a^{\frac{\nu}{\nu_+}}$$

Puesto que el coeficiente de actividad por hipótesis, debe ser igual a 1 a dilución infinita no puede escribirse para esos electrolitos $\gamma = \frac{a_+}{m}$. Para cumplir con esa condición debe hacerse $\gamma = \frac{a_+}{m_{\pm}}$ siendo $m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$ la llamada molalidad media de los iones. Además como $m_+ = \nu_+ m$ y $m_- = \nu_- m$ siendo m la molalidad estequiométrica del electrolito resulta $m_{\pm} = m (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$. Igual resultado se obtiene introduciendo el coeficiente de actividad individual de los iones definido por el cociente de la actividad y la molalidad estequiomé-

trica de cada ion. Resulta así $\gamma = (\gamma_+^{j_+} \gamma_-^{j_-})^{1/\nu}$

Obsérvese que Lewis emplea como expresión de las concentraciones las molalidades que expresan moles de soluto por 1000 gramos de soluvente. Esta forma de indicar las concentraciones elimina la influencia de la temperatura en cuanto se refiere a la expresión numérica de la composición de una solución.

La determinación experimental de estos coeficientes de actividad constituye el tema de muchos artículos publicados principalmente en The Journal of the American Chemical Society.

Reglas empíricas. Como resultado de estas investigaciones se obtuvieron diversas reglas empíricas, por ejemplo las siguientes:

a) El coeficiente de actividad de un electrolito en solución diluída ($m < 0,01$) depende de la concentración de acuerdo a la fórmula

$$\ln \gamma = -\frac{j(1-\alpha)m^\alpha}{\alpha} \quad (a)$$

que resulta de aplicar la regla de Lewis y Linhart ¹⁴ $j = \beta m^\alpha$ donde $j = 1 - g$, siendo g el llamado coeficiente osmótico ¹⁵. α y β son constantes características de cada electrolito. Para electrolitos uniunivalentes α es próximo a 0,5 de manera que en primera aproximación es $j = \beta m^{\frac{1}{2}}$. Substituyendo j en (a) y desarrollando en serie se obtiene para soluciones muy diluídas $\gamma = 1 - 3 m^{\frac{1}{2}}$, o sea que a alta dilución el coeficiente de actividad de un electrolito es una función lineal de $m^{\frac{1}{2}}$.

b) J.N.Brønsted encontró que para electrolitos uniunivalentes en soluciones muy diluídas es $\log \gamma = -3ac^{\frac{1}{2}}$ donde c es la concentración en moles por litro y a es una constante cuyo valor es 0,32 a 0°C. Cuando la concentración aumenta el coeficiente de actividad de un electrolito uniunivalente no sigue la simple regla de Brønsted sino que presenta discrepancias que en primera aproximación pueden expre

sarse por un término proporcional a la concentración o sea

$$\log \gamma = -3 a c^{\frac{1}{2}} + 2bc$$

siendo b una constante positiva dependiente de la naturaleza del electrolito.

c) Además Brönsted observó que a bajas concentraciones el logaritmo natural del coeficiente de actividad de un ión es proporcional al cuadrado de su valencia.

Hipótesis de Lewis.

Merced a un conjunto de observaciones experimentales de diversos investigadores ¹⁶ pudo establecerse que en solución diluida de una mezcla de electrolitos fuertes del mismo tipo de valencia el coeficiente de actividad de cada electrolito depende únicamente de la concentración total. Este resultado experimental debe considerarse nada más que como una ley límite que alcanza completa validez a dilución infinita.

¹⁷ Lewis y Randall al estudiar los coeficientes de actividad en mezclas de diversos tipos de electrolitos observaron que los resultados experimentales les permitían efectuar una generalización similar a la anterior, pero que la dependencia de γ no era respecto a la concentración, sino a una magnitud que llamaron "fuerza iónica" definida por la expresión

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} m_i z_i^2$$

donde m_i es la molalidad estequiométrica de cada ión y z_i su valencia. La generalización de Lewis y Randall puede enunciarse así:

"En soluciones diluidas, el coeficiente de actividad de un electrolito es el mismo en todas las soluciones de la misma fuerza iónica"

Además Lewis y Randall ¹⁸ manifiestan que la generalización anterior difícilmente se cumpliría si no existiera la misma dependencia entre la fuerza iónica y el coeficiente de actividad de los iones.

Esta suposición los conduce a emitir la siguiente hipótesis:

"En solución diluída el coeficiente de actividad de un ion depende solamente de la fuerza iónica total de la solución" (Hipótesis de la independencia de los coeficientes de actividad de los iones).

La primera generalización de Lewis y Randall conocida con el nombre de Principio de la fuerza iónica fué objetada teóricamente por Brönsted. La objeción de Brönsted¹⁹ fué contestada por Lewis y Randall²⁰ señalando el carácter de ley límite que tiene el Principio de la fuerza iónica.

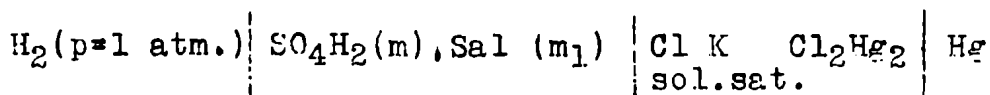
Estudieemos mas de cerca la hipótesis de la independencia de los coeficientes de actividad de los iones. Lewis y Randall emplean la frase vaga "solución diluída" para indicar que la hipótesis en cuestión se aproxima a la completa validez a medida que la dilución aumenta indefinidamente y esperan que su hipótesis sea correcta para el mismo intervalo en que vale el Principio de la fuerza iónica, es decir hasta $\mu = 0,1$ o $\mu = 0,01$ según la naturaleza de los iones presentes. Debe señalarse que la teoría de la atracción interiónica de Debye y Hückel en su expresión válida para soluciones muy diluídas contiene la hipótesis de Lewis y Randall pues se llega a la siguiente fórmula:

donde
$$A = \frac{1,28 \cdot 2^{1/2} \cdot 10^6}{(D T)^{3/2}}$$
 siendo z_1 la valencia del ion, D la constante dieléctrica del disolvente y T la temperatura absoluta.

Es interesante pues, estudiar experimentalmente el comportamiento del coeficiente de actividad de un ión en soluciones diluídas en presencia de electrolitos de diferentes tipos de valencia.

Tal ha sido el objeto de la presente tesis.

Este trabajo de tesis consistió en la determinación del coeficiente de actividad del ión hidrógeno en soluciones acuosas diluidas de SO_4H_2 en presencia de electrolitos de diferentes tipos de valencia (ClLi , Cl_2Ca , Cl_3La , Cl_4Th , SO_4Mg , $(\text{SO}_4)_3\text{La}_2$ y $(\text{SO}_4)_2\text{Th}$) por medidas de F.E.M. de pilas



a $25^\circ \pm 0,03^\circ\text{C}$.

m y m_1 representan respectivamente, las molalidades del SO_4H_2 y de la sal presente en cada solución. En todas las soluciones la molalidad del SO_4H_2 fué mantenida aproximadamente constante en $m = 2 \cdot 10^{-3}$ y la fuerza iónica total de la solución varió desde $6 \cdot 10^{-3}$ a $1 \cdot 10^{-1}$. Las soluciones empleadas se prepararon en el momento de utilizarse por doble pesada a $\pm 0,001 \text{ g}$ a partir de soluciones de composición conocida obtenidas por disolución en agua de conductividad de los electrolitos usados. La composición de estas soluciones se determinó por duplicado aplicando métodos analíticos apropiados: argentometría (método de Mohr) para las soluciones de ClLi , Cl_2Ca y Cl_3La ; gravimetría (precipitación y pesada como SO_4Ba) en el caso de las soluciones de SO_4H_2 y $(\text{SO}_4)_3\text{La}_2$ y precipitación del Th^{4+} al estado de $\text{Th O}(\text{OH})_4$, calcinación y pesada de ThO_2 ²¹, en la solución de $(\text{SO}_4)_2\text{Th}$. La composición de las soluciones de Cl_4Th y SO_4Mg se calculó en base a los pesos de sus componentes obtenidos por pesada directa.

El agua de conductividad se obtuvo por bidestilación del agua destilada, en presencia de MnO_4K alcalino, en un aparato de destilación construido totalmente de vidrio Pyrex²², teniendo en cuenta

las precauciones habituales. El agua así obtenida, tenía una conductividad específica de $1 - 2 \cdot 10^{-6}$ mhos \cdot cm⁻¹ a 25°C que se determinó con el aparato de conductividad de Leeds y Northrup²³ utilizando la célula de Ostwald²⁴.

Las drogas utilizadas eran de la siguiente calidad y procedencia:

Cl Li hidratado "pro analysi"	The British Drug Houses
Cl ₂ Ca "pro analysi"	Merck
Cl ₃ La "pro analysi"	The British Drug Houses
Cl ₄ Th puro	Teodoro Schuchardt (Görlitz)
SO ₄ Mg.7H ₂ O puro	Schering Kahlbaum
(SO ₄) ₃ La ₂ puro	The British Drug Houses
(SO ₄) ₂ Th purísimo	Teodoro Schuchardt (Görlitz)

La pila utilizada es una adaptación de la empleada por Hitchcock y Taylor²⁵ y se halla constituida por un electrodo de hidrógeno, un electrodo de calomel saturado y un puente salino de solución saturada de Cl K. En la zona de contacto: solución saturada de Cl K - solución de SO₄ H₂, se coloca una válvula de vidrio con mercurio que sirve para reducir los disturbios por convección en la unión líquida citada. Para la preparación del electrodo de calomel saturado se utilizó mercurio purificado por varios lavados con NO₃H diluido y posterior destilación a presión reducida de acuerdo a las indicaciones del método de Hulett²⁶, cloruro mercurioso "Merck" y cloruro de potasio "pro analysi". El electrodo de hidrógeno se halla constituido por un alambre de platino platinado sobre el que llega una corriente de gas hidrógeno a la presión de una atmósfera, y parcialmente sumergido en la solución acuosa de SO₄ H₂. El alambre de platino es de forma espiralada, de 2 cm de longitud y está unido a otro de cobre de 15 cm de largo, mediante una soldadura de plata. El

alambre de cobre se halla contenido en un tubo de vidrio de 4 mm de diámetro y 12 cm de longitud cuya parte inferior obturada con vidrio está atravesada por el alambre de platino citado; la parte superior se halla cerrada con "Cementite A" (pasta inalterable por los agentes químicos habituales) a través de la cual pasa el extremo del alambre de cobre para hacer el contacto.

La espiral de platino limpia (lavada con mezcla sulfocrómica caliente, enjuagada con agua destilada y puesta al rojo con la llama de un mechero) se platinaba en el momento de usarla, utilizándola como cátodo en la electrólisis de una solución acuosa de ácido cloroplatínico con una diferencia de potencial de 2 volts durante un minuto.

El gas hidrógeno utilizado se purificaba por pasajes sucesivos a través de soluciones acuosas frescas de NO_3Ag (5%), MnO_4K alcalino (2%), pirogalol alcalino (4%) y SO_4H_2 (2%) contenidas en sendos frascos lavadores, y por último se hacía burbujear en la misma solución de SO_4H_2 empleada en la pila antes de llegar a ésta.

La termostatación se efectuó con baño de agua a $25^\circ \pm 0,03^\circ\text{C}$ utilizando un termoregulador de Clark.²⁷

Las determinaciones de F.E.M. se llevaron a cabo con un potenciómetro Leeds y Northrup tipo E^{28} utilizando como pila tipo la pila Weston cuya fuerza electromotriz tiene el valor internacional 1,0187 volts a 20°C adoptado por el Congreso Internacional de Medidas y Patrones Eléctricos reunido en Londres en 1908. Se utilizaron dos pilas Weston: una³⁰ con certificado n° 7615 del Bureau of Standards y otra, construida de acuerdo a las indicaciones del Boletín n° 17 del Instituto de Investigaciones Tecnológicas de San Pablo.

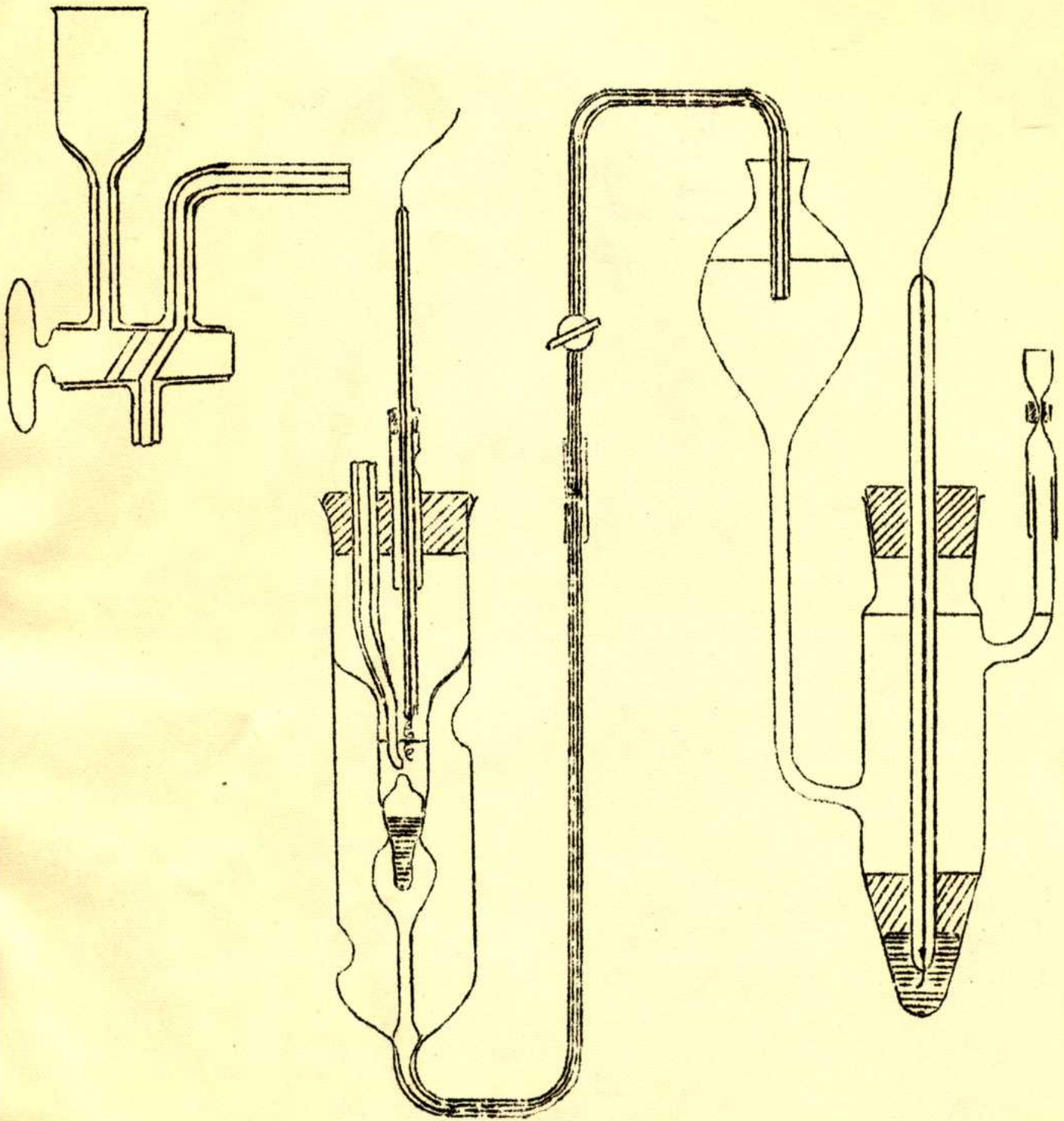
La F.E.M. de estas pilas era controlada periódicamente.

Se empleó el sistema de escala y espejo, usando una regla de un metro de largo graduada en milímetros, situada a 1,3 m de un galvánometro de pared D'Arsonval ³¹ de las siguientes características: Sensibilidad: 123 mm/ Ampere a un metro de distancia; período: 9 segundos; resistencia del hilo: 125 ohms.

Las operaciones efectuadas para obtener los valores de E para cada pila fueron las siguientes: (en orden sucesivo): armado de la pila según el esquema adjunto y colocación en el termostato, circulación de gas hidrógeno por los frascos lavadores y el recipiente que contenía la misma solución de SO_4H_2 que la pila, con la menor sobre-presión necesaria para dar una corriente lenta, durante unos minutos para desalojar el aire; pasaje de hidrógeno por la pila durante 20-30 minutos, conexión de sus polos al potenciómetro y finalmente, determinación de la fuerza electromotriz.

La experiencia ha mostrado que el electrodo hidrógeno estabiliza su potencial a los diez minutos de burbujeo de hidrógeno en la solución de SO_4H_2 ; por ello, las lecturas de E se efectuaron después de 15-25 minutos de circulación de hidrógeno y durante los 5 minutos subsiguientes. En la gran mayoría de los casos las lecturas sucesivas eran concordantes a $\pm 0,1$ milivolt, y sólo se tuvieron en cuenta las determinaciones para las cuales el valor de E respondía a ese comportamiento.

Los datos experimentales obtenidos en esta forma figuran en el cuadro adjunto.



ESQUEMA DE LA PILA UTILIZADA

CUADRO DE RESULTADOS

$m\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 10^3$	$\mu\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 10^3$	E (en voltios)
2,81	8,43	0,3843
5,63	16,89	0,3666
5,76	17,28	0,3663
11,1	33,5	0,3500
16,9	50,7	0,3398
19,2	57,6	0,3368
22,7	68,1	0,3341
28,4	85,2	0,3299
32,0	96,0	0,3275
$\mu\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 10^3$	$\mu\text{ClLi} \cdot 10^3$	E (en voltios)
5,61	25,4	0,3920
5,23	53,7	0,3940
5,04	62,1	0,3949
4,61	100,5	0,3974
$\mu\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 10^3$	$\mu\text{Cl}_2\text{Ca} \cdot 10^3$	E (en voltios)
6,34	10,4	0,3879
6,13	19,7	0,3885
6,31	11,1	0,3889
6,24	60,5	0,3890
6,43	116	0,3880
$\mu\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 10^3$	$\mu\text{Cl}_4\text{Th} \cdot 10^3$	E (en voltios)
6,16	14,9	0,3910
6,28	29,2	0,3933
6,25	44,1	0,3938
6,22	59,3	0,3940
6,30	74,1	0,3944
6,32	94,1	0,3965

μ $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 10^3$	μ $\text{Cl}_3\text{Ia} \cdot 10^3$	E (en voltios)
6,04	11,3	0,3899
6,26	22,2	0,3884
5,93	33,7	0,3897
5,93	44,7	0,3895
5,96	55,2	0,3894
6,17	78,1	0,3886
6,07	115	0,3890

μ $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 10^3$	μ $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 10^3$	E (en voltios)
6,17	16,6	0,3920
6,13	32,9	0,3960
5,92	45,8	0,3987
6,39	66,4	0,3991
6,08	73,7	0,4005
6,24	95,2	0,4022

μ $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 10^3$	μ $(\text{SO}_4)_3\text{La}_2 \cdot 10^3$	E (en voltios)
6,17	15,5	0,3906
6,21	30,3	0,3920
6,24	45,7	0,3928
6,39	60,1	0,3934
6,26	73,9	0,3941
6,26	89,7	0,3945

μ $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 10^3$	μ $(\text{SO}_4)_2\text{Th} \cdot 10^3$	E (en voltios)
6,19	16,4	0,3881
6,24	31,5	0,3874
6,13	47,5	0,3862
6,13	63,5	0,3852
6,24	77,3	0,3837
6,30	91,0	0,3828

CALCULOS

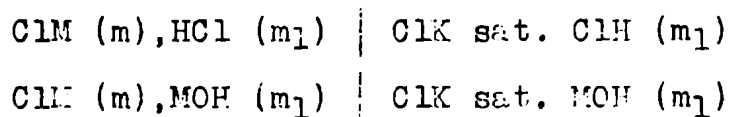
La determinación del coeficiente de actividad de un ión en solución está ligada al cálculo de la diferencia de potencial que se establece en la zona de contacto de dos soluciones diferentes.

El potencial entre dos soluciones de un mismo electrolito es constante y reproducible, mientras que entre dos electrolitos diferentes depende de la manera de hacer la unión, y a veces, también del tiempo.³² Por lo tanto, solamente puede tener solución teórica el cálculo del potencial en la unión líquida entre dos soluciones de un mismo electrolito a distintas concentraciones. Nernst³³ fué uno de los primeros investigadores que trató de resolver este problema, pero su fórmula, deducida de acuerdo a la teoría clásica de Arrhenius y utilizando concentraciones iónicas obtenidas por medidas de conductividad, sólo es válida para soluciones muy diluídas. Planck,³⁴ fundándose en la teoría clásica, dedujo una fórmula para el cálculo del potencial para cualquier unión líquida, pero los valores calculados con esa fórmula difieren de los obtenidos practicamente. Posteriormente, P.B. Taylor³⁵ dedujo una fórmula para el cálculo de la fuerza electromotriz de pilas de concentración con unión líquida, que habitualmente se la emplea para la determinación de números de transporte a partir de medidas de fuerza electromotriz de pilas con uniones líquidas y sin ellas. La concordancia de estos datos con los obtenidos con el método de Hittorf es muy buena.³⁶ Henderson³⁷ dedujo una expresión del potencial de una unión líquida que comprende como caso particular la fórmula de Nernst mostrando además, que ésta es válida como ley límite, en soluciones muy diluídas. Lewis y Sargent³⁸ modificaron la fórmula de Henderson, y en base a la hipótesis de que el ión común de las dos soluciones en contacto tiene la

misma actividad, dedujeron una fórmula aplicable a uniones líquidas de electrolitos univalentes, cuyos resultados concuerdan, en soluciones diluídas, con los datos prácticos³⁹.

Las medidas de estos potenciales de contacto entre soluciones de HCl, ClNa, ClK, ClLi y ClNH₄ a distintas concentraciones⁴⁰⁻⁴¹, efectuadas mediante dos métodos diferentes, muestran que la fórmula de Lewis y Sargent da resultados que, probablemente, no tiene un error mayor de 1 milivolt, en soluciones muy diluídas.

En la imposibilidad de calcular el valor absoluto del coeficiente de actividad de un ión dada la inseguridad que introduce la aplicación de las fórmulas citadas para cualquier unión líquida ha resultado conveniente adoptar una definición arbitraria que puede no tener valor teórico o significado físico, pero que resulta útil para los cálculos numéricos. Tal método arbitrario fué introducido por Harned⁴² en la siguiente forma. Dado que no es posible conocer el coeficiente de actividad absoluto de un ión puede referirse éste a un dado estado de referencia. A este hipotético estado de referencia le impuso la condición de que respecto a él los coeficientes de actividad de los iones K⁺ y Cl⁻ del ClK sean los mismos a cualquier concentración. Debe destacarse, sin embargo, que fué Mac Innes⁴³ al enunciar la hipótesis de la actividad independiente de los iones, quien tuvo en cuenta los valores muy semejantes de los pesos atómicos y de las movibilidades de los iones Cl⁻ y K⁺ y postuló aquella condición. Fundándose en esta convención, Harned mostró que los valores de los potenciales de contacto observados, concordaban con los calculados, en el caso de la suma de uniones del tipo



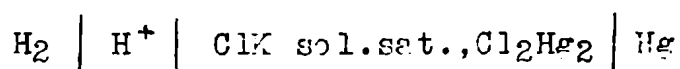
para intervalos de concentraciones bastante grandes.

Ahora bien, los intentos efectuados para eliminar el potencial de contacto en las uniones líquidas han consistido en interponer entre ellas una solución muy concentrada de un electrolito uniunivalente (ClK, NO_3NH_4 , NO_3K) cuyos iones tengan números de transporte muy próximos. El uso de la solución saturada de ClK ($m=4,8$), cuyos iones tienen los siguientes números de transporte $\gamma_{\text{Cl}^-}=0,504$ y $\gamma_{\text{K}^+}=0,496$, presenta la ventaja sobre todos los otros electrolitos citados, de tener $\gamma_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{K}^+}$ por convención. La introducción de esta igualdad en las fórmulas antes citadas y especialmente, en la expresión general de P.B. Taylor⁴⁴ hace que el valor del potencial de contacto entre dos soluciones, cuando se usa como puente salino la solución saturada de ClK, resulte prácticamente nulo.⁴⁵ Debe destacarse que ésto resulta por haber adoptado un postulado arbitrario. Por otra parte Fales y Vosburgh⁴⁶ determinaron prácticamente la diferencia de potencial entre una solución saturada de ClK y otra de ClH N. o ClH N/10 y obtuvieron el valor 0,0 milivolt.

Planteado así el problema del cálculo del coeficiente de actividad de un ión en solución, se comprende que las medidas de fuerza electromotriz de pilas con unión líquida o de solución saturada de ClK permiten el conocimiento de γ_i aplicando análoga fórmula que para el caso de γ un electrolito, o sea

$$E_o - E = \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{ión}}$$

En las soluciones acuosas, los valores del $\text{pH} = \log \frac{1}{a_{\text{H}^+}}$ han sido expresados en esa escala arbitraria⁴⁷, y pueden obtenerse por medidas de F.E.M. de pilas del tipo



mediante la expresión $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log m_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{H}^+} = \frac{E_o - E}{k}$ que resulta de

la fórmula $E_0 - E = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = \frac{RT}{F} \ln \gamma_{H^+} \cdot m_{H^+}$. A 25°C, siendo $R=8,316$ Joule
 $T=298,1$, $F=96.494$ Coulomb y $\ln a_{H^+} = 2,303 \log a_{H^+}$ resulta

$$E_0 - E = 0,05915 \log \gamma_{H^+} m_{H^+} \quad (1)$$

Esta es, pues, la fórmula a aplicar en este trabajo de tesis.

Para el cálculo de E_0 , se ha seguido el método empleado por David I. Hitchcock y Alicia Taylor⁴⁸. De (1) resulta

$$E_0 - 0,05915 \log \gamma_{H^+} = E + 0,05915 \log m_{H^+} \quad (2)$$

Además, de acuerdo a la teoría de Debye y Hückel es

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 \mu^{1/2} + B\mu$$

siendo $B\mu$ un término de corrección de la ley límite de Debye y Hückel, que tiene en cuenta el diámetro iónico⁴⁹, y $A = \frac{1,28 \cdot 2^{1/2} \cdot 10^6}{(DT)^{3/2}}$

A $T=298,1$ siendo $D=78,8$ y $z_i=1$ resulta $A=0,5027$ y por lo tanto

$$\log \gamma_{H^+} = -0,5027 \mu^{1/2} + B\mu$$

Introduciendo este valor en (2) se obtiene

$$E_0 - 0,05915 B\mu = E + 0,05915 \log m_{H^+} - 0,02973 \mu^{1/2} = E''$$

La representación gráfica de E'' en función de μ permite, por extrapolación a $\mu=0$, calcular E_0 . El gráfico de E'' en función de $\mu^{1/2}$, tomando $m_{H^+} = 2m$, no permitió efectuar una buena extrapolación. Se recurrió al método utilizado por Joseph Shrawder (h) e Irving Cowperthwaite⁵⁰, cuyo fundamento es el siguiente: Puesto que el SO_4H_2 es un electrolito medianamente fuerte, cuya disociación electrolítica se efectúa en dos etapas, como se ha demostrado por el estudio del espectro Raman de sus soluciones acuosas^{51,52,53}, y admitiéndose la completa ionización del primer hidrógeno⁵⁴, es necesario conocer el valor de la constante de disociación del ión SO_4H^+ para calcular m_{H^+} .

W.J.Hamer⁵⁵ hace una crítica a los métodos empleados hasta entonces para medir $K_{SO_4H^+}$, y mediante determinaciones de F.E.M. calcula los valores de la constante de disociación del SO_4H^+ de 0°C a 60°C

con intervalos de 5°C. El valor $1,20 \cdot 10^{-2}$ obtenido a 25°C, está de acuerdo con el valor que obtuvieron Sherril y Noyes⁵⁶ mediante un método de cálculo diferente.

Se ha adoptado entonces, el valor $1,20 \cdot 10^{-2}$ de $K_{\text{SO}_4\text{H}^-}$ a 25°C.

Siendo $K_{\text{SO}_4\text{H}^-} = \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{SO}_4\text{H}^-}} = \frac{\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} m_{\text{SO}_4^{2-}} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{SO}_4\text{H}^-} m_{\text{SO}_4\text{H}^-}}$
 y considerando $\gamma_{\text{SO}_4\text{H}^-} = \gamma_{\text{H}^+}$ para valores bajos de μ , por ser coeficientes de actividad de iones univalentes, resulta

$$K_{\text{SO}_4\text{H}^-} = \frac{\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} m_{\text{SO}_4^{2-}} m_{\text{H}^+}}{m_{\text{SO}_4\text{H}^-}}$$

El valor de $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$ se obtiene considerándolo igual al coeficiente de actividad de un sulfato bivalente, y se calcula por el uso de la teoría extendida de Gronwall, La Mer y Sandved empleando como tamaño iónico 3,64 Å. Este valor de "a" se eligió como consecuencia de la concordancia obtenida al emplearlo, aplicando la teoría extendida, a SO_4Cd y SO_4Zn .⁵⁷⁻⁵⁸

Se obtiene finalmente

$$K_{\text{SO}_4\text{H}^-} = \frac{\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} m \alpha m \alpha}{m(1-\alpha)} = \frac{\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} m \alpha^2}{1-\alpha}$$

y por lo tanto, para cada valor de m (molalidad del SO_4H_2), conociendo $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$, es posible calcular el coeficiente de disociación α del SO_4H^- . En esta forma se construyó la curva de α en función de m, en base a los datos de Shrawder y Cowperthwaite. Utilizando este gráfico puede calcularse m_{H^+} para cada m pues $m_{\text{H}^+} = m(1+\alpha)$.

El valor de m_{H^+} , así calculado, es el que se introduce finalmente en la expresión de E'' , que queda entonces así

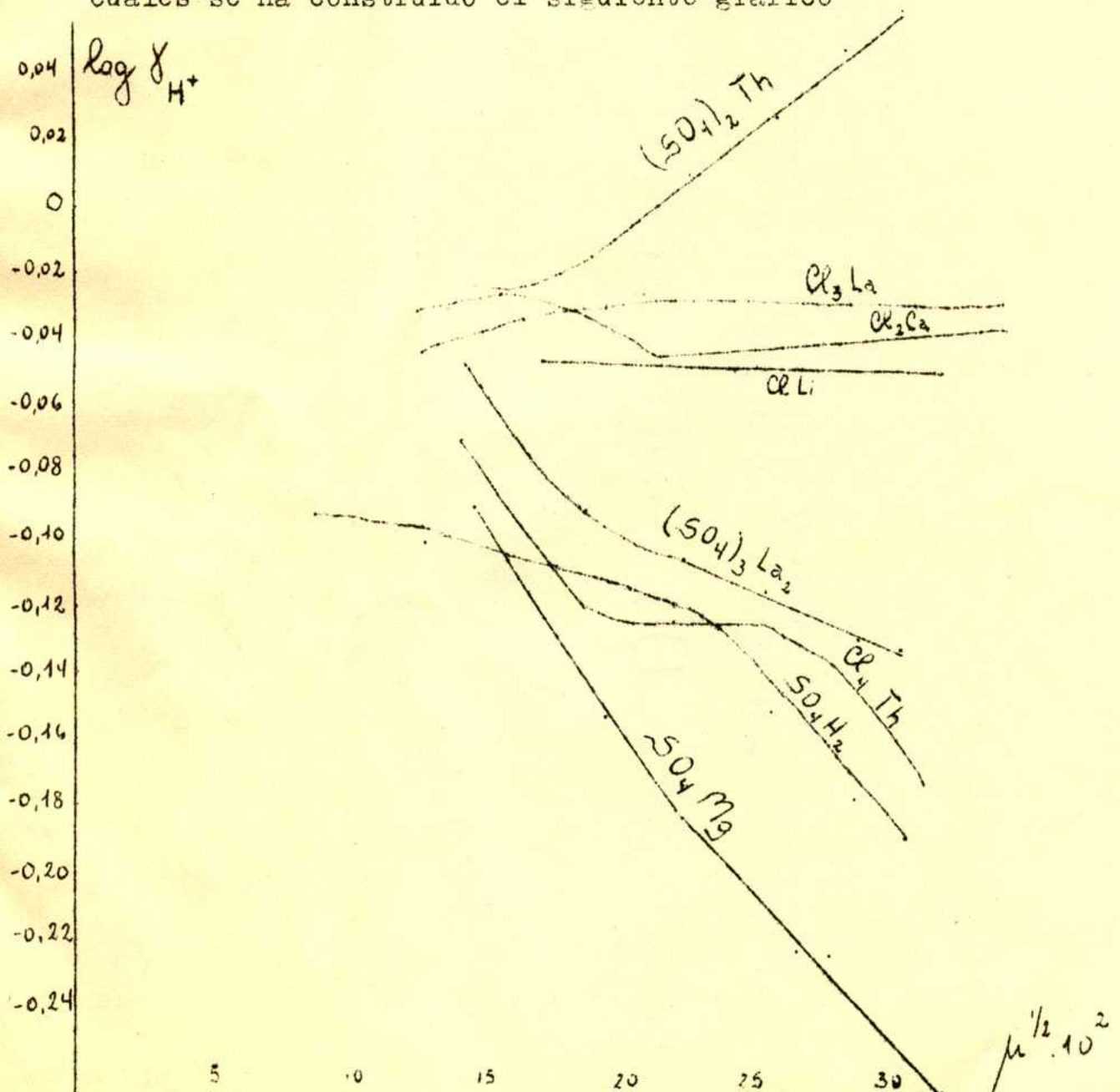
$$E'' = E_0 + 0,05915 \log m(1+\alpha) - 0,02973 \mu^{1/2} = E_0 + 0,05915 B/\mu$$

El gráfico de E'' en función de $\mu^{1/2}$ dió, mediante una extrapolación no muy segura, $E_0 = 0,2456$ volt. Teniendo en cuenta que el valor de E_0 para el electrodo de calomel saturado a 25°C es 0,2458 volt⁵⁹, se ha adoptado para los cálculos el valor $E_0 = 0,2456$ volt

De acuerdo a la notación de Lewis, el coeficiente de actividad de un ión está dado por la relación entre su actividad y su molalidad estequiométrica; por lo tanto, del valor de a_{H^+} obtenido mediante la expresión $E_o - E = 0,05915 \log a_{H^+}$, debe calcularse γ_{H^+} dividiendo a_{H^+} por $2m$, siendo m la molalidad del SO_4H_2 , pues $2m$ representa la molalidad estequiométrica. Resulta finalmente

$$\log \gamma_{H^+} = \frac{0,2456 - E}{0,05915} - \log 2m$$

Con ésta fórmula se han calculado los valores de $\log \gamma_{H^+}$ con los cuales se ha construido el siguiente gráfico



CONCLUSIONES

Del examen del gráfico resulta:

- a) que en las condiciones en que se estudió experimentalmente el coeficiente de actividad del ión hidrógeno, la hipótesis de Lewis y Randall (Independencia de los coeficientes de actividad de los iones) no se cumple.
- b) que en presencia de Cl_4Th , la hipótesis se cumple aproximadamente bien.
- c) que el coeficiente de actividad del ión hidrógeno del SO_4H_2 , en presencia de $(\text{SO}_4)_2\text{Th}$, aumenta con la concentración de éste.
- d) que, excepto el SO_4Mg , todos los otros electrolitos utilizados aumentan el coeficiente de actividad del ión hidrógeno, a la misma fuerza iónica total. A este respecto, es notable la influencia de los cloruros de litio, calcio y lantano y del sulfato de torio.

Herberto S. Luzzati



Agradezco a la Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias por el subsidio que se me acordara para la compra de drogas, y a los doctores Reinaldo Vanossi y Ramón D. Somoza por su colaboración eficaz en los detalles técnicos de la parte práctica.

BIBLIOGRAFIA

- (1) S.Arrhenius, *Bih.Svensk.Akad.Handl.*8, (1884); *Z.physik.Chem.*
1, 631, (1887)
- (2) J.H.Van't Hoff, *Z.physik.Chem.*1, 481, (1887)
- (3) *Ann.d.Phys.*32, 462, (1887); *Z.physik.Chem.*1, 577, (1887)
- (4) C.M.Guldberg y P.Waage, *Untersuchungen über den chemischen
Affinitäten*, (1864-67-79)
- (5) W.Ostwald, *Z.physik.Chem.*2, 36 y 270, (1884); 3, 170-241-418, (1889)
- (6) W.Nernst, *Z.physik.Chem.*4, 372, (1889)
- (7) M.Planck, *Wied. Ann.*34, 139-154, (1888); Hans Falkenhagen "Electro
lytes", *pág.18* y T.Isnardi, *An.Asoc.Quím.Arg.*14, 226, (1926)
- (8) T.Isnardi, *loc.cit.pág.229*
- (9) P.Debye y E.Hückel, *Physik.Z.*24, 185, (1923)
- (10) G.N.Lewis, *Proc.Am.Acad.Arts.Sci.*37, 49, (1901) y *Z.physik.Chem.*
38, 205, (1901)
- (11) G.N.Lewis, *Proc.Am.Acad.Arts.Sci.*43, 259, (1907) y *Z.physik.Chem.*
61, 129, (1908)
- (12) G.N.Lewis, *Proc.Am.Acad.Arts.Sci.*36, 145, (1900) y *Z.physik.Chem.*
35, 343, (1900)
- (13) J.N.Brönsted, *J.Am.Chem.Soc.*42, 761, (1920)
- (14) G.N.Lewis y G.A.Linhart, *J.Am.Chem.Soc.*41, 2658, (1919)
- (15) N.Bjerrum, *Zs.f.Elektrochem.*24, 259, (1907)
- (16) "Thermodynamics and the free energy of chemical substances"
pág.365
- (17) G.N.Lewis y M.Randall, *J.Am.Chem.Soc.*43, 1112, (1921)
- (18) *loc.cit.*
- (19) "Electrolytes" *pág.339*
- (20) *op.cit. pág.368*
- (21) W.Treadwell, *Q.Anal.Cuantitativa*, ed.1925, *pág.474*
- (22) Catálogo de Arthur H.Thomas Company "Laboratory Apparatus and
Reagents" ed.1931, *pág.318*, n° 4715A
- (23) Catálogo citado, *pág.251-252*, n° 3951 y 3962
- (24) Catálogo citado, *pág.255*, n° 4000
- (25) D.I.Hitchcock y A.Taylor, *J.Am.Chem.Soc.*59, 1813, (1937)
- (26) Hullet, *Phys.Rev.*33, 307, (1911); Daniels, Mathews and Williams
"Experimental Physical Chemistry", ed.1929, *pág.463*

- (27) Catálogo citado, pág. 797, n° 9684; W.M. Clarck "The determination of hydrogen ions" 3a. ed. (1928), pág. 362
- (28) Catálogo citado, pág. 328, n° 4787
- (29) "Handbook of Chemistry and Physics" Ed. Hodgman, 2a. ed. pág. 1425
- (30) Catálogo Welch "Scientific Apparatus", pág. 247, n° 2273
- (31) Catálogo Welch (1935-36) pág. 319, n° 2706F
- (32) Lewis, Brighton y Sebastian, J. Am. Chem. Soc. 39, 2245, (1917)
- (33) W. Nernst, Z. physik. Chem. 4, 129, (1889)
- (34) M. Planck, Wied. Ann. 39, 161, (1890) y 40, 561, (1890)
- (35) P. B. Taylor, J. Phys. Chem. 31, 1473, (1927)
- (36) H. S. Taylor, "A treatise on physical chemistry" 2a. ed. vol. 1, pág. 813-816
- (37) Henderson, Z. physik. Chem. 59, 118, (1907) y 63, 325, (1908)
- (38) Lewis y Sargent, J. Am. Chem. Soc. 31, 363, (1909)
- (39) Mac Innes y Yeh, J. Am. Chem. Soc. 43, 2565, (1921); H. S. Taylor, op. cit., 1a. ed. vol. 2, cap. 12, pág. 786.
- (40) Mac Innes y Yeh, loc. cit.
- (41) Lewis, Brighton y Sebastian, loc. cit.
- (42) H. S. Harned, J. Phys. Chem. 30, 343, (1926); J. Am. Chem. Soc. 37, 2460, (1915); 38, 1986, (1916) y 42, 1808, (1920)
- (43) Mac Innes, J. Am. Chem. Soc. 41, 1086, (1919)
- (44) loc. cit.
- (45) H. S. Taylor, op. cit., 2a. ed. vol. 1, pág. 821
- (46) Fales y Vosburgh, J. Am. Chem. Soc. 40, 1291, (1918)
- (47) W. M. Clarck, op. cit.
- (48) loc. cit.
- (49) W. J. Hamer, J. Am. Chem. Soc. 56, 860, (1934)
- (50) J. Shrawder (h) e I. Cowperthwaite, J. Am. Chem. Soc. 56, 2340, (1934)
- (51) H. Nisi, Jap. Journ. Phys. 5, 119, (1929)
- (52) R. M. Bell y W. R. Fredrickson, Nature, 125, 892, (1930)
- (53) L. A. Woodward, Physik. Z. 32, 212, (1931)
- (54) Sherril y Noyes, J. Am. Chem. Soc. 48, 1873, (1926)
- (55) y (56) loc. cit.
- (57) V. K. La Mer y Parks, J. Am. Chem. Soc. 53, 2040, (1931)
- (58) I. Cowperthwaite y V. K. La Mer, 53, 4333, (1931)
- (59) "Handbook of Chemistry and Physics" Ed. Hodgman, 2a. ed. pág. 944