

Tesis de Posgrado

Solubilidad de electrolitos en hielo

Moglia de De Micheli, Stella María

1961

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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:

Moglia de De Micheli, Stella María. (1961). Solubilidad de electrolitos en hielo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1094_MogliadeDeMicheli.pdf

Cita tipo Chicago:

Moglia de De Micheli, Stella María. "Solubilidad de electrolitos en hielo". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1961.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1094_MogliadeDeMicheli.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

.Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Solubilidad de electrolitos en hielo

Stella Moglia de De Micheli

Resumen presentado para optar al

Título de Doctor en Química

Año 1961

RESUMEN

El presente trabajo de tesis estudia la solubilidad en el hielo de distintos electrolitos y la influencia que tiene sobre la misma una serie de condiciones impuestas durante el crecimiento del sólido.

El estudio se inició con una serie de 14 electrolitos y se particularizó luego sobre cuatro familias ácido-base-sal. Para aclarar la influencia de los factores que modifican los valores de la segregación, se eligieron algunos electrolitos de interés como el ClNa y el NH_4OH .

Con respecto a este último electrolito se trató de verificar si el crecimiento de las muestras se realiza o no en condiciones de equilibrio.

INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE CRECIMIENTO, DE LA AGITACION Y DEL NUMERO DE CRISTALES DE LA MUESTRA DE HIELO.

Determinando los valores del coeficiente de segregación para una solución $5,3 \cdot 10^{-4} \text{N}$ de ClNa se concluyeron dos hechos importantes.

a) Siempre que los crecimientos de muestras de hielo se efectúen con agitación rasante que evite la formación de una capa concentrada inmediata al hielo en crecimiento, se puede trabajar dentro de un ámbito de velocidades de crecimiento entre 2 a $20 \cdot 10^{-4} \text{ cm/seg}$ sin que esta variación influya en los coeficientes de segregación.

b) La circunstancia de que las muestras no sean rigurosamente monocristalinas no influye en la entrada del electrolito en el hielo. Muestras formadas por algunas decenas de cristales no muestran una segregación sensiblemente diferente a otras muestras casi monocristalinas.

ENTRADA SELECTIVA DE IONES DURANTE EL CRECIMIENTO DEL HIELO.

El estudio del coeficiente de segregación del ClNa , ha permitido analizar si existía una entrada selectiva del Cl^- e Na^+ en el hielo según parecían evidenciar resultados de trabajos aparecidos sobre el tema.

Para ello se analizó por separado el Cl^- y el Na^+ en el líquido obtenido por fusión de muestras de hielo crecido en distintas condiciones, comprobándose que no existían diferencias entre ambas concentraciones, dentro de los errores experimentales.

DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES DE SEGREGACION PARA FAMILIAS ACIDO-BASE-SAL.

Se trazaron las curvas del coeficiente de segregación en función de la concentración inicial para soluciones de ClH , IH , NH_4OH , ClNa , ClNH_4 , INa , NaOH , INH_4 . Además se midió el valor de S para varios electrolitos de interés.

El análisis de estos valores de S, permite deducir algunas conclusiones generales. Los ácidos y las bases tienen coeficientes de segregación sensiblemente mayores que las sales correspondientes, por lo menos dentro de un rango bastante amplio de concentración inicial. Además, en ambos casos existe un valor de la concentración de partida, superado el cual, la entrada en el hielo se hace más pronunciada, alcanzando los valores correspondientes a las sales.

La correlación de los valores del coeficiente de segregación con parámetros iónicos y atómicos permitió interpretar en algunos casos la mayor o menor facilidad con que entran los distintos iones en la red del hielo.

INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES INICIALES DE CRECIMIENTO SOBRE EL COEFICIENTE DE SEGREGACION.-

Se demostró que para un dado electrolito, el coeficiente de segregación depende de la base sobre la cual se inicia el crecimiento.

Se determinó el valor de S para soluciones de NH_4OH de distintas concentraciones en función de la concentración de la rodaja inicial de hielo sobre la que crece la muestra en estudio.

Se comprobó que para bases diluidas (hielo de H_2O o NH_4OH hasta aproximadamente $5 \cdot 10^{-5} \text{N}$), el hielo que crece tiene una composición prácticamente uniforme a lo largo de la muestra. A medida que aumenta la concentración de la base, se encuentra una variación marcada en la concentración de la muestra de hielo a lo largo de la misma, concentración que parece tender a la correspondiente a bases diluidas.

EQUILIBRIO EN EL CRECIMIENTO DEL HIELO.-

Se determinó el punto de fusión de varias muestras de hielo dotado con NH_4OH y crecidas sobre bases de hielo puro, llegándose a la conclusión que estos hielos han debido formarse en condiciones de equilibrio. Esta afirmación parece estar apoyada por otras observaciones antes señaladas y permite construir una curva del sólido en el diagrama $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$.-

DISCUSION DE RESULTADOS.-

Como conclusión de las distintas comprobaciones experimentales, se puede llegar a afirmar que:

a) Son varios los electrolitos que parecen entrar apreciablemente en la red cristalina del hielo, además del FNH_4 que fué uno de los primeros estudiados.-

b) La entrada de electrolitos se ve influenciada por la concen-

tración de la base de partida; sin embargo, el comportamiento general de cada uno de ellos, en particular la forma de dependencia de la segregación con la solución inicial, no parece variar mucho con la concentración de dicha base.-

c) Este hecho permite comparar los gráficos de las distintas familias con la correspondiente a la del FNH_4 , cosa que pone en evidencia una serie de características comunes.

Aunque el estado en el estudio sobre este tema no permite aún llegar a conclusiones generales, se trata de dar una explicación cualitativa de algunos de los rasgos más característicos de los resultados experimentales.

Las hipótesis de partida suponen que el FNH_4 estaría en el hielo como moléculas de FH y NH_3 , asociadas en pares.-

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Solubilidad de electrolitos en hielo

Stella Moglia de De Micheli

Tesis presentada para optar al

Título de Doctor en Química

Año 1961

SOLUBILIDAD DE ELECTROLITOS EN EL HIELO

Antecedentes.-

La solubilidad de electrolitos en el hielo ha sido un tema poco estudiado hasta épocas muy recientes, en que aparece una serie de trabajos sobre propiedades de hielo "dotado"^x con electrolitos, realizados en el Instituto de Physique de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zürich y algunas investigaciones aisladas.-

El Instituto de Física de la Atmósfera (Servicio Meteorológico Nacional y Facultad de Ciencias Exactas y Naturales) ha iniciado también últimamente investigaciones sobre el tema.-

Estos trabajos, en los que por primera vez se efectúan crecimientos controlados de hielo en contacto con soluciones de electrolitos, son de gran interés por sus resultados, que permiten reunir una serie de conclusiones acerca de las propiedades y la constitución del hielo.-

Analizaremos a grandes rasgos el contenido de cada una de estas publicaciones en lo que concierne directamente al tema que tratamos.

El problema del crecimiento controlado de muestras de hielo es tratado por primera vez por J. Decroly y C. Jaccard (1957) que estudian el proceso de crecimiento de una muestra de hielo en contacto con una solución de un electrolito.-

Los autores centran la atención de su trabajo en la manera de destruir la capa concentrada que se forma en las proximidades de la interfase hielo-solución como consecuencia del "rechazo" de impurezas hacia el líquido. Con este fin ensayan primero provocar una convección térmica y luego una agitación con ondas ultrasónicas, pero se deciden por una agitación mecánica, mediante una hélice de metal recubierta de polietileno, utilizando un hilo de nylon para la transmisión.

(x) Hemos elegido la designación "dotado" para indicar la presencia en el hielo de pequeñas cantidades de otras sustancias, prefiriendo este término a "impurificado", que tiene otro sentido.-

Las determinaciones se llevan a cabo con soluciones de partida 10^{-3} N de FH y los autores señalan la imposibilidad de obtener cristales transparentes con soluciones de concentración mayor que 10^{-2} N. Las muestras están, en todos los casos, constituidas por unos pocos cristales de hielo.

C.Jaccard y L.Levi (1961) continúan el estudio de la entrada de impurezas en el hielo, plantean las ecuaciones de difusión, predicen la distribución teórica de las impurezas a lo largo de la muestra de hielo formada y comparan estos resultados teóricos con los experimentales. Las muestras, crecidas a partir de soluciones de FH , son analizadas seccionándolas en trozos de 2 cm de espesor.

Además, en este trabajo, se determina el coeficiente de segregación en la familia $\text{FH-NH}_4\text{OH-FNH}_4$. Nuevas referencias a esta publicación se encontrarán más adelante.

Los dos trabajos mencionados pertenecen al conjunto de investigaciones realizadas por el grupo de Zürich.

El tema de la segregación de electrolitos por el hielo, también fué objeto de estudio para S.Zaromb y R.Brill (1956) los cuales, analizando en particular el sistema $\text{FNH}_4\text{-H}_2\text{O}$, pudieron comprobar la existencia de una región de solubilidad sólida entre ambas sustancias.

Los autores parten de muestras obtenidas por crecimiento lento e iniciado espontáneamente en un recipiente termostetizado en cámara fría.

En este trabajo la solución no es agitada y el hielo crece desde la superficie líquida hacia abajo.

Para soluciones muy concentradas (10% de FNH_4) los cristales formados ocluyen solución madre; para corregir, en esos casos, el error por exceso que resulta al analizar la muestra hundida, se realiza un crecimiento análogo con FH_4OH que se utiliza como "determinación en blanco". Los autores suponen que el FH_4OH no entra en el hielo, que todo el FNH_4^+ que registra el reactivo de Hessler, proviene del líquido ocluido.

A partir de datos de punto de congelación de soluciones de FNH_4 y con los datos experimentales de puntos de fusión de muestras de hielo de concentración conocida, se construye la curva del sólido para el sistema $\text{FNH}_4\text{-H}_2\text{O}$.

El trabajo contiene también una discusión teórica sobre la posibilidad de utrición del FNH_4 en la red cristalina del hielo.

Un estudio posterior muy completo sobre la solubilidad de FNH_4 en hielo ha sido realizado recientemente por L.C.Labowitz y E.F.Westrum Jr. (1961).-

Los autores vuelven a determinar la curva del sólido para $\text{FNH}_4\text{-H}_2\text{O}$ encontrando una concordancia aceptable con los valores hallados por Zaromb y Brill.

Además corrió el valor de la temperatura peritética que presenta este sistema en la solución en FNH_4 y que había sido ya determinada en otros trabajos.

Las determinaciones realizadas consisten en medidas de capacidades caloríficas en función de la temperatura y de puntos de ebullición de soluciones acuosas de FNH_4 , de los que permiten calcular las temperaturas correspondientes a los puntos de transición siguientes: ebullición de solución sólida, punto eutéctico y punto peritético.

Se utilizó el método del residuo húmedo de Schreinemakers para calcular la composición de soluciones sólidas a algunas temperaturas.

Para poder deducir los datos a partir de estas determinaciones, los autores debían suponer la insolubilidad de algunos sales con ion común como el ClNH_4 y el INH_4 .

Además de estas publicaciones, que se refieren específicamente a la solubilidad de algunos electrolitos en el hielo, conviene mencionar otros trabajos que han permitido deducir conclusiones sobre la forma en que estos electrolitos se encuentran incluidos en la red cristalina del sólido.

Steineman y Gräbicher (1957) han estudiado las propiedades dieléctricas de hielo dotado con NH_4 . En el I.F.A. se ha estudiado la conductividad eléctrica del hielo dotado con NH_4OH , NaOH , ClH , HI y diversos halógenos. (J.V. Iribarne, L. Levi, R.G. de Penna y R. Forciniti (1961) y L. Levi y L. Labart (en prensa). De estos trabajos se deduce que todos los ácidos débiles están muy poco disociados en el hielo y no se ha podido calcular las constantes correspondientes.

Por lo tanto, los ácidos en el hielo casi totalmente hidrolizados.

Además de la solubilidad de los iones en la red se ha supuesto que los halógenos y el NH_4^+ se hallan en los nudos de la misma, reemplazando una molécula de H_2O .

No hay, por el momento, modo de poder decidir si los iones alcalinos están en forma de iones o bien ocupando lugares intersticiales.

Aparte de estos trabajos, solo se encuentran en la bibliografía sobre el tema algunas publicaciones de interés oceanográfico en las cuales aparecen resultados de análisis de hielo formado en contacto con el mar en las regiones polares. Se trata solamente de medidas groceras de solubilidad en muestras de hielo que han derretido, durante el crecimiento, cantidades variables de la solución en contacto con él lo que explica la gran dispersión en los resultados registrados.

El efecto, según se señala, la salinidad de las distintas muestras de hielo depende de la velocidad de crecimiento y de la temperatura del ambiente, además de la salinidad del agua que puede variar entre límites apreciables.

Es de interés el reunir un conjunto de datos sobre la solubilidad en hielo de distintos compuestos inorgánicos y además estudiar cuales son las condiciones de crecimiento de hielo que muestran tener influencia sobre la entrada de los compuestos mencionados.

Tal interés inspiró el presente trabajo que consiste en determinar la composición de muestras de hielo hechas crecer en condiciones variadas a partir de soluciones de diversos electrolitos.

El análisis se ha repetido para varias "familias" ácido-base-sal y se ha estudiado la influencia de una serie de factores que regulan o modifican la solubilidad del electrolito en el hielo.

Tales factores son: concentración del electrolito en la solución, velocidad de crecimiento, número de cristales en la muestra de hielo, agitación de la solución en **contacto** con el hielo y por último, dependencia con la composición de la "base" es decir de la rodaja de hielo sobre la cual se inicia el crecimiento.

Por último se determina el punto de fusión de una serie de muestras de hielo con el propósito de decidir si durante el crecimiento existían condiciones de equilibrio entre el sólido y el líquido.

MECANISMO DE ENTRADA DEL ELECTROLITO EN EL HIELO

Imaginemos una fina capa inicial de hielo, formada en contacto con una solución de electrolito.

Los iones del mismo estarán, al principio, distribuidos uniformemente en toda la solución.

La experiencia muestra que en la siguiente etapa del crecimiento, el hielo **capta** una parte de los iones pero no en la proporción en que se hallan en la solución, sino que hay un "rechazo" sensible y así el hielo queda siempre más diluido que la solución, que por lo tanto va concentrándose. Como consecuencia de este rechazo por parte del hielo, se formará en contacto con él, una capa concentrada de solución y a partir de este momento se establece en esta última un gradiente de concentración.

Es posible plantear las ecuaciones de difusión e integrarlas para las condiciones experimentales dadas. (C.Jaccard, L.Levi 1961).

Se puede ver entonces que la capa concentrada tiene un espesor del orden de $e = D/V$ (donde v es la velocidad con que crece el hielo y D el coeficiente de difusión del electrolito en la solución) y que, a medida que se va formando el hielo, la capa se va enriqueciendo y simultáneamente se va desplazando, empujada por el hielo en crecimiento.-

Como consecuencia de esto, la concentración en el hielo va aumentando hasta alcanzarse un estado estacionario para el cual la concentración del hielo formado es constante.

El estado estacionario puede explicarse como aquél en el cual la capa concentrada móvil tiene una concentración constante, debido a que todo el electrolito rechazado por el hielo que la enriquece, desaparece de ella por difusión hacia la solución.-

El tratamiento teórico realizado en el trabajo citado permite calcular la concentración instantánea de la capa concentrada conociendo la composición del hielo en función de su espesor y además, por extrapolación a las condiciones iniciales, calcular el cociente: concentración en la solución en contacto inmediato con el hielo / concentración en el hielo, llamado "coeficiente de segregación". Los autores definen además un coeficiente de segregación aparente como la relación instantánea: concentración de la solución en el seno de la misma / concentración en el hielo, y demuestran que su valor depende de la velocidad de crecimiento, hecho perfectamente explicable puesto que a velocidades mayores aumenta la velocidad de crecimiento de la capa concentrada.

INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE CRECIMIENTO Y DE LA AGITACION

Puede comprenderse fácilmente que si logramos destruir la capa concentrada, tendremos condiciones de crecimiento más favorables para la obtención de muestras de hielo, con concentraciones uniformes y reproducibles a lo largo de espesores considerables (hasta 6 cm) de las mismas.-

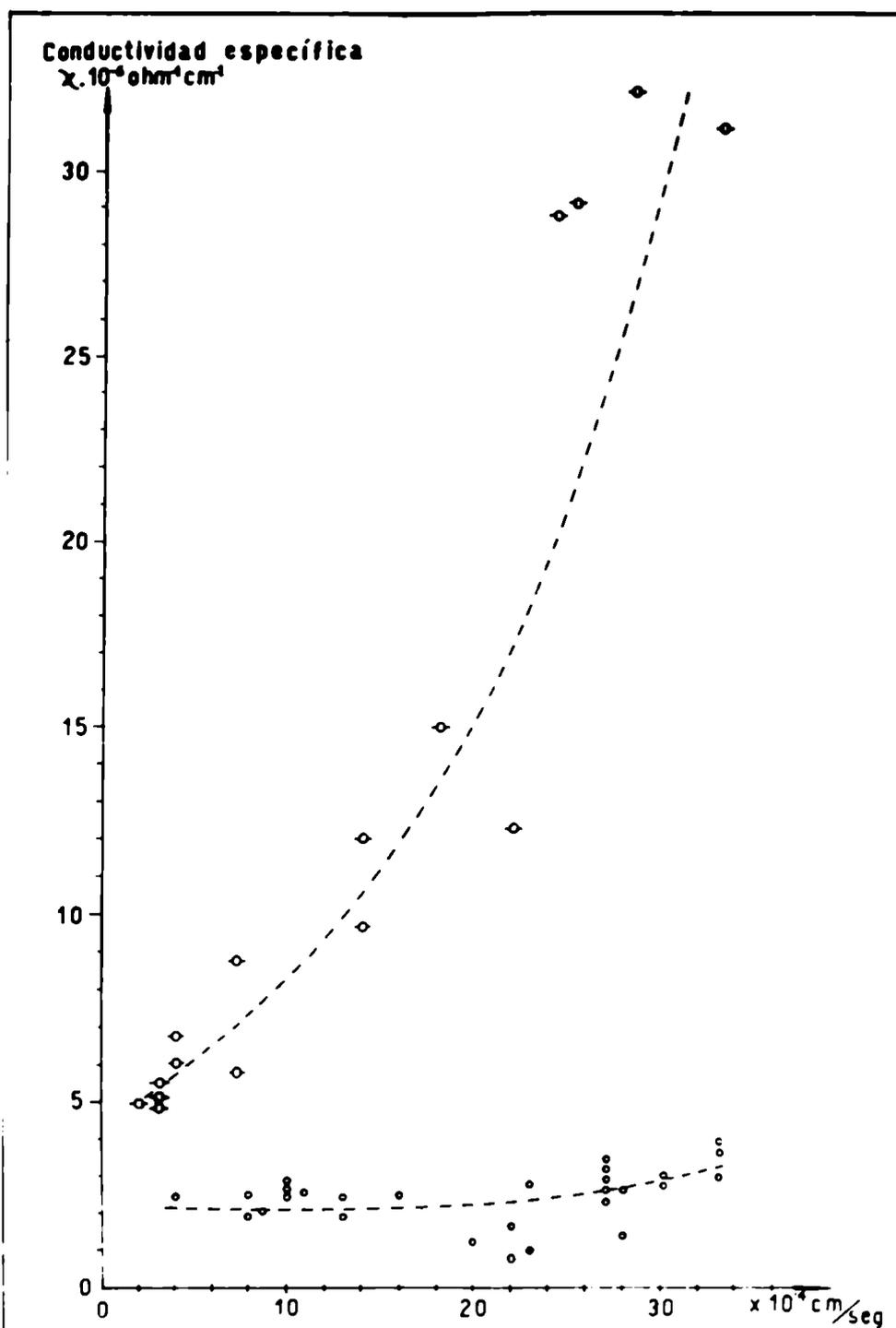
Nuestra experiencia muestra que esto se consigue efectuando una agitación rasante a la superficie del hielo en crecimiento.-

La concentración del hielo formado en esas condiciones no depende, prácticamente, de la velocidad de crecimiento.-

El gráfico N°1 muestra la variación de concentración de $ClNa$ en el hielo en función de la velocidad de crecimiento para una solución $5,3 \cdot 10^{-4} N$ de $ClNa$ con y sin agitación rasante.

El análisis se efectúa en el primer centímetro de hielo formado, determinando la conductividad de la muestra una vez fundida.

El resultado que se deduce de estas experiencias es el siguiente:



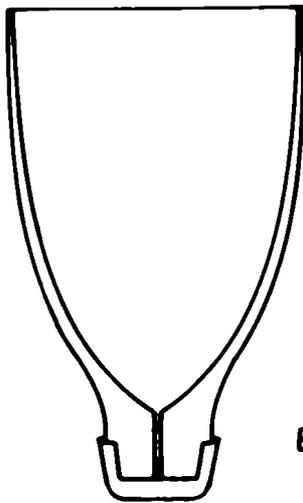
- gráfico N° 1 -

Concentración de hielo en función de velocidad con y sin agitación

Solución $\text{ClNa } 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ N}$

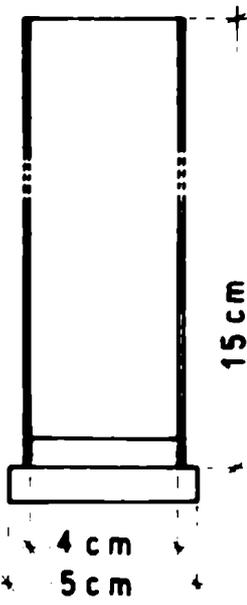
- Hielos crecidos con agitación rasante (en probeta)
- ◊ Hielos crecidos sin agitación (en probeta)

Base de lucite

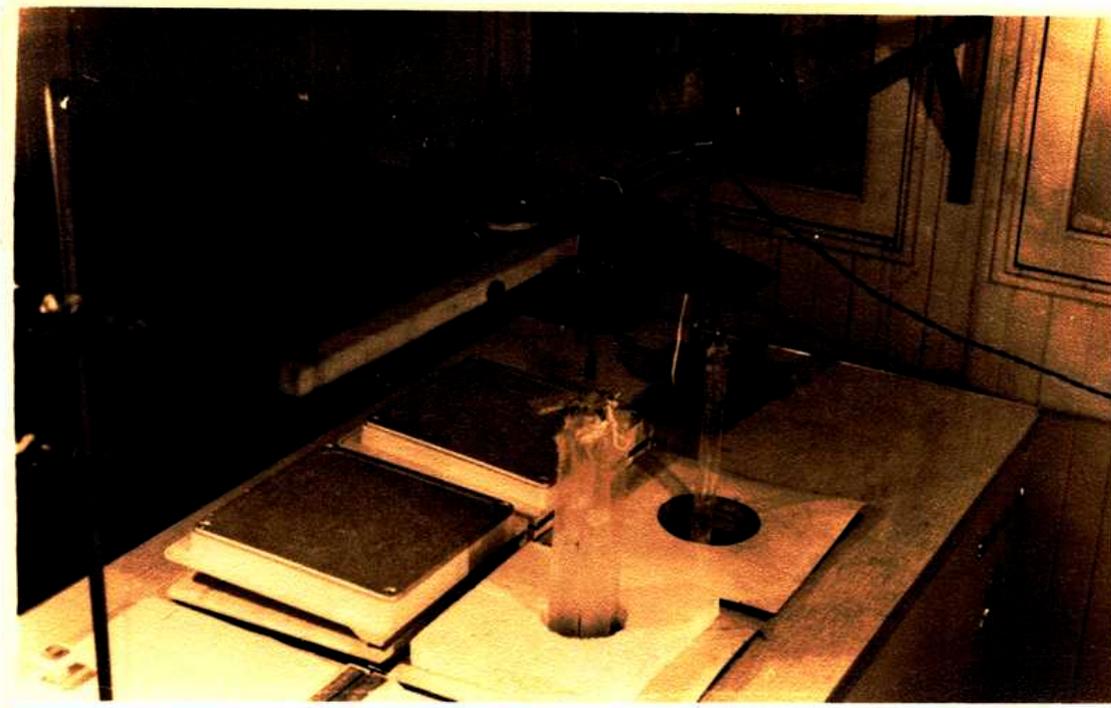


Escala 2:1

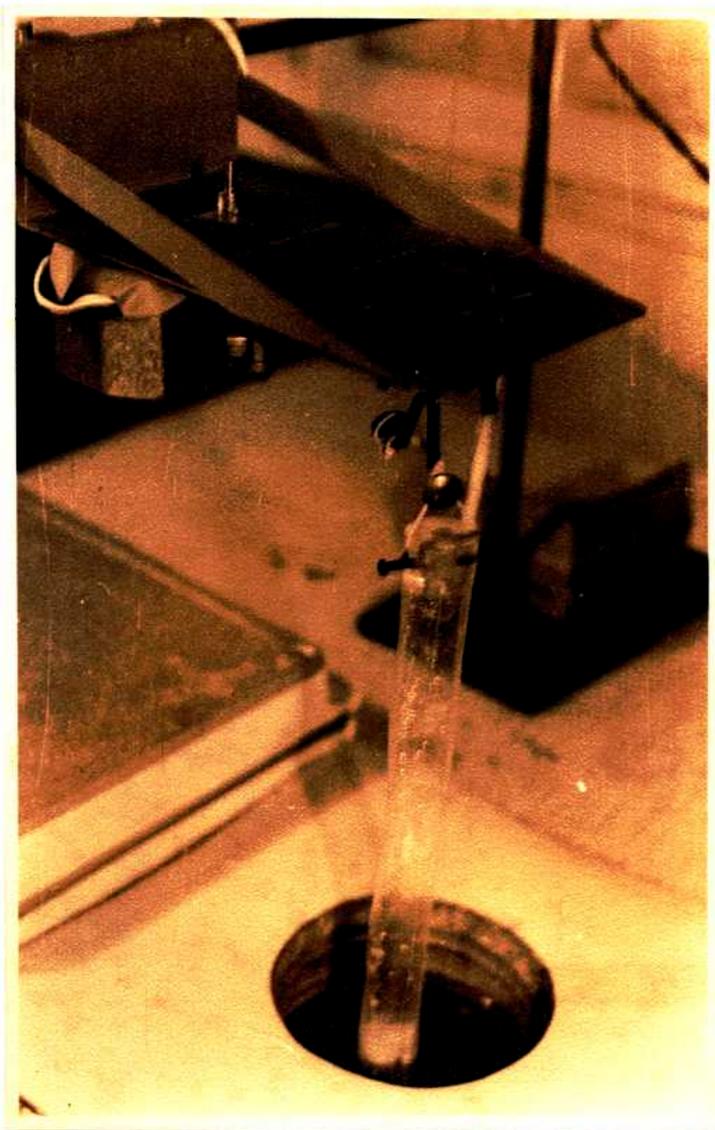
Probeta de lucite



- figura N°1 -



Cámara fría y sistema de rebjería y agitación usados para la obtención de las muestras de hielo.



Siempre que se destruya la capa concentrada inmediata al hielo puede trabajarse indistintamente a velocidades comprendidas entre 2 y $20 \mu/\text{seg}$ sin que esta variación en la velocidad de crecimiento se refleje en la concentración del hielo.

Otras experiencias efectuadas a velocidades que llegan a $0,5 \mu/\text{seg}$ comprueban que se puede entender hasta ese valor el límite inferior dentro del cual valen las conclusiones anteriores.

OBSECIÓN DE MUESTRAS DE HIELO

Se han utilizado dos métodos distintos para la obtención de la muestra de hielo:

- a) Método de la probeta.
- b) Método del tubo.

a).-El hielo se hace crecer en una probeta, es decir en un recipiente cilíndrico de lucite de 5 cm de diámetro con una base de bronce dorado enroscada en un extremo. La solución que se estudia se coloca en el interior y se enfría exteriormente la base con hielo seco, iniciándose la agitación resante que se mantiene durante el crecimiento de la muestra, (Figura N° 1).

b).-En este método el hielo crece en un tubo de polietileno de 2,5 cm de diámetro y paredes delgadas en uno de cuyos extremos se adapta un recipiente especial de lucite. Este recipiente está ideado para que al enfriarse el sistema, se forme inicialmente una aguja de hielo que actúa como germen único, favoreciendo la formación de un monocristal. (Figura N° 1).

El dispositivo descrito va introduciéndose en alcohol enfriado a -10°C a velocidad constante regulada por un aparato de relojería.

Además en este caso el crecimiento se puede realizar con agitación resante utilizando un pequeño agitador de lucite accionado por un motor de 30rpm y con un acoplamiento flexible constituido por un hilo de nylon. En esta forma se consigue una agitación conveniente sin que el agitador sea atrapado por el hielo en crecimiento. La muestra resulta sujeta por el agitador que va subiendo en pujada hacia arriba por el hielo.

La diferencia esencial entre ambos métodos consiste en el número muy distinto de cristales de hielo que se forma durante el crecimiento.

Los cristales pueden contarse fácilmente colocando la muestra entre dos láminas de Polroid cruzadas.

El primer método proporciona una muestra policristalina (formada por una decena de monocristales) ya que la forma en que se inicia la congelación no favorece la obtención de pocos cristales.

El segundo método, en cambio, fué ideado especialmente para que el crecimiento se inicie por medio de uno o pocos monocristales sobre los cuales sigue luego creciendo la muestra que resulta por lo general constituida por 2 a 8 cristales.

Además, los dos métodos permiten obtener muestras a velocidades dispares.

En efecto, en el crecimiento en proleta se pueden conseguir velocidades de crecimiento de 10-20 μ /seg mediante la variación controlada de la temperatura.

Estos valores de la velocidad se mantienen constantes por lo menos durante el crecimiento del primer centímetro de hielo que constituyen una muestra suficiente para el análisis.

El método del tubo, en cambio, se usa cuando se desean velocidades bajas (0,5 μ /seg) que se mantienen constantes a lo largo de varias horas y permite obtener una muestra de 5-6 cm de longitud.

En consecuencia, este método es el que conviene cuando se desea obtener una muestra más abundante para su posterior análisis térmico.

En el caso en que sea necesario analizar una muestra de hielo de cierta longitud a lo largo de la misma, es necesario seccionarla en rodajas del espesor deseado.

Para ello se utiliza una sierra eléctrica circular accionada por un motor de 1/20 HP. colocado en el interior de una congeladora.

MÉTODOS DE ANÁLISIS

Los métodos utilizados para el análisis de las soluciones de electrolitos, tanto de las soluciones iniciales como de las obtenidas por fusión de las muestras de hielo, dependen de la naturaleza y de la concentración de las mismas.

Se han empleado los siguientes:

- a) medida de conductividad eléctrica.
- b) dosaje de Na^+ por medio de un fotómetro de llama.
- c) dosaje de NH_4^+ por medio de un espectrofotómetro con reactivo de Nessler.
- d) dosaje de Cl^- por medio de medidas de F.E.M. de la pila $\text{Ag/ClAg} \quad \text{Cl}^- \text{SO}_4^- (\text{Sat.}) \text{SO}_4\text{Hg}/\text{Hg}^x$

a) Medidas de conductividad.

El dosaje por medio de medidas de conductividad conviene especialmente para soluciones altas y medianamente concentradas. Las soluciones muy diluidas pueden ser medidas por este método, pero con el peligro de introducir errores apreciables en los resultados debido a impurezas que pueden incorporarse al azar durante el manejo de las muestras.-

Se han utilizado celdas de conductividad especialmente diseñadas en cuanto a su tamaño, ya que suele disponerse de pequeña cantidad de muestra (alrededor de 2-3 ml).

Además, para soluciones diluidas es necesario utilizar electrodos tratados especialmente, pues los de platino platinizado muestran tener una adsorción marcada, modificando entonces lentamente la concentración de la solución que se mide. El tratamiento consiste en calentar los electrodos platinizados al rojo oscuro, con lo cual se obtiene un depósito de platino gris de suficiente superficie real pero de poder de adsorción más limitado.-

Otro aspecto importante es la elección del vidrio con el cual se fabrica la celda. Éste debe ser un vidrio "duro" (por ejemplo vidrio Jena), para evitar la disolución lenta de impurezas por la disolución en estudio.

Las medidas se efectuaron con un puente de conductividad de precisión, con caja de capacidades, y con una precisión de un 5% en el orden de los 100.000 ohms y mayor en órdenes más bajos. Para medidas de bajas conductividades se impone además la corrección por la conductividad del agua (agua de equilibrio con 10^{-6} ohms/cm).

El cálculo de la concentración del electrolito se efectúa a partir de los datos de conductividad κ utilizando la expresión $c = \frac{1000 \kappa}{\Lambda}$. En soluciones suficientemente diluidas, Λ puede tomarse con muy buena aproximación $\Lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_-$. En soluciones más concentradas debe utilizarse la ecuación de Onsager: $\Lambda = \Lambda_0 - (A+B \Lambda_0) \sqrt{c}$, y deducir c por aproximaciones sucesivas.-

b) Dosaje de Na^+ .

Se utiliza un fotómetro de llama que dosa con blanco de H_2O pura por comparación con soluciones patrón de Na^+ .

En este aparato se pueden medir concentraciones de hasta $2-3 \cdot 10^{-5} \text{N}$ de Na^+ .

La precisión media de las medidas es de un 3%.-

c) Dosaje de NH_4^+ .-

Se usa un espectrofotómetro calibrado previamente con soluciones patrón de NH_4^+ y reactivo de Nessler.-

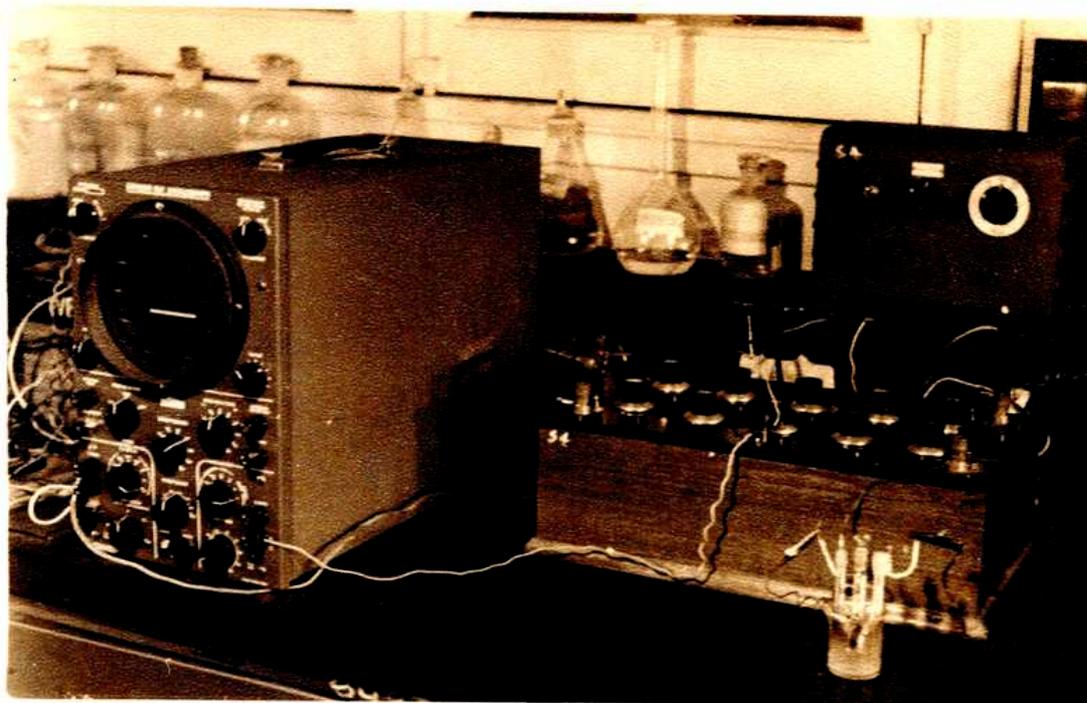
Se alcanza a medir $1 \cdot 10^{-5} \text{ M} \pm 0,2 \cdot 10^{-5}$ de NH_4OH .-

La precisión aumenta hasta el 1% en concentración de alrededor de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.-

d) Dosaje de Cl^- .-

Se determina la concentración de Cl^- interpolando en un gráfico que se obtiene experimentalmente con medidas de F.E.M. de pilas en función de concentraciones conocidas de Cl^- .

El método presupone que el factor de actividad del Cl^- es 1 ó que, por lo menos, no varía sensiblemente de una experiencia a la otra. El error máximo de la determinación es del 10%. -



Puente para medidas de conductividad



Celda para medidas de conductividad



Sierra eléctrica para seccionar las muestras



Espectro fotómetro usado en el dosaje de NH_4^+



Fotómetro de llama para dosaje de Na^+

SEGREGACION DE ELECTROLITOS EN EL HIELOResultados experimentales.-

La Tabla N°I muestra los resultados experimentales obtenidos en la determinación del coeficiente de segregación para varios electrolitos.

Electrolito	Concentración Inicial	Concentración del Hielo	Coefficiente de Segregación
SO ₄ K ₂	10 ⁻³	1,8.10 ⁻⁴	5
FNH ₄	10 ⁻³	1,2.10 ⁻⁴	8
ClK	10 ⁻³	7.10 ⁻⁵	13
ClNH ₄	10 ⁻³	5,4.10 ⁻⁵	18
ClO ₄ NH ₄	4.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁵	20
SO ₄ (NH ₄) ₂	10 ⁻³	4,5.10 ⁻⁵	22
IO ₃ K	10 ⁻²	3,5.10 ⁻⁴	28
INH ₄	2.10 ⁻²	3,3.10 ⁻⁴	61
ClNa	10 ⁻³	10 ⁻⁵	100
NH ₄ OH	10 ⁻³	10 ⁻⁵	100
ClE	3,4.10 ⁻³	10 ⁻⁵	330
NaOH	5.10 ⁻³	1,4.10 ⁻⁴	450
INa	5.10 ⁻³	8,6.10 ⁻⁶	580
IE	2,2.10 ⁻³	3,5.10 ⁻⁶	628

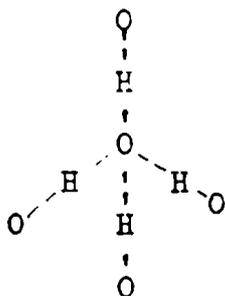
TABLA N° I

Aunque no se pueden sacar conclusiones muy generales al respecto, puede resultar de interés analizar la mayor o menor facilidad con que entran los diversos electrolitos en el hielo y correlacionar los coeficientes de segregación con el tamaño y la estructura de los distintos iones.

Con este fin conviene aclarar si los electrolitos disueltos en el hielo se disocian o no al ubicarse en la red cristalina. De acuerdo con estudios sobre hielo dotado con electrolitos, (J. H. BARNE ET AL, 1961) la constante de disociación para ácidos y bases disueltos en hielo son muy bajas, lo que permitiría concluir que los ácidos y las bases están no disociadas mientras que las sales se hallan casi totalmente hidrolizadas; es decir que el FNH₄, por ejemplo, debe hallarse como moléculas de FH y NH₄OH(NH₃---H₂O) aisladas.

Resulta útil, para la siguiente discusión, describir la estructura de la red del hielo.

Se acepta al respecto que cada átomo de oxígeno se halla unido tetraédricamente a otros cuatro, a través de una unión hidrógeno (O-H---O). Por lo tanto, alrededor de cada átomo de oxígeno hay cuatro átomos de hidrógeno, dos próximos y dos lejanos situados respectivamente a 0,99 y 1,77 Å según el esquema.



Es evidente entonces que la distancia H --- O es menor que la que correspondería a los radios de Van der Waals. (1,40 y 1,20 Å para el O y el H respectivamente).

Podemos ahora imaginar que las moléculas del electrolito que entran en el cristal podrán ocupar posiciones intersticiales ubicándose en los huecos de la red, o bien se situarán en los nudos ocupados normalmente por átomos de O.

Para que esto pueda ocurrir será necesario que los radios atómicos o las distancias interatómicas, según el caso, tengan valores compatibles con los parámetros de la red del hielo. Es decir que para que sea posible la ubicación en un nudo será necesario. a) que el radio iónico sea parecido al radio medio del agua, b) que las distancias A - H - - - O ó A - - H - O sea aproximadamente de 2,76 Å.

Por otro lado, para que sea posible la ubicación intersticial, será necesario que el radio iónico sea de alrededor de 2,4 Å que es tamaño del hueco en la red del sólido.

En la Tabla II se han resumido un conjunto de datos sobre el tamaño de iones y de uniones para los electrolitos en estudio. Las distancias entre átomos de H y O en el cristal de hielo podrán entonces justificar la mayor o menor facilidad de entrada de cada electrolito y sugerir, además, la posición que puede ocupar el nuevo ión dentro de la red cristalina.

Ion	Estructura	Distancia	(Å)	Referencia ^x (Pag.)
SO ₄ ⁻	Tetraédrico	S-O	2,85	432-3
		O-H--O unión con H ₂ O en sol dil.	3,93	
F ⁻		radio	1,36	70 y 264
		F-H en FH	0,91	
		F-H-N en FNH ₄	2,68	
Cl ⁻		radio	1,81	70
		Cl-H en ClH	1,28	
		I-O en IO ₄ ⁻	1,79	268
ClO ₄ ⁻	Tetraédrico			
I ⁻		radio	2,16	70 y 264
		I-H en IH	1,6	
K ⁺		radio	1,33	70
NH ₄ ⁺	Tetraédrico	N-H en NH ₃	1,014	458-246
		N-H--F en FNH ₄	2,68	
		H-N-H en NH ₃	3,38	238
Na ⁺		radio	0,95	70
H ₂ O	Tetraédrico	O-H--O	2,67	
		O-H	0,99	
		H--O	1,77	
		radio medio	1,32	

x

A.F. Wells Structural Inorganic Chemistry 2nd ed Oxford at the Clarendon Press 1950.-

TABLA Nº II

Del análisis y correlación de las tablas I y II se pueden concluir los siguientes puntos.

- 1) Tanto los ácidos como las bases tienen altos coeficientes de segregación.
- 2) El caso del FNH_4 merece atención especial. En efecto, como está ya comprobado, el FNH_4 se disuelve muy fácilmente en el hielo lo cual estaría justificado por las distancias atómicas. Sin embargo hay que tener en cuenta que la sal entra totalmente hidrolizada y que tanto el FH como el NH_4OH por separado presentan altos coeficientes de segregación. Sobre estos resultados experimentales aparentemente contradictorios (para el caso análogo del ClNH_4 y otras sales) volveremos más adelante,
- 3) La comparación de los halogenuros de NH_4^+ muestra variaciones de segregación en el sentido previsible. El F^- se ajusta bien mientras que los demás muestran menor posibilidad de entrada.

En particular el I^- , que es muy grande, da valores altos de segregación para todos los ioduros y para el IH .

- 4) El $\text{SO}_4^{=}$ se supone ocupando el lugar de cinco moléculas de agua. La distancia $\text{O} - \text{H} - - \text{O}$ entre el O del $\text{SO}_4^{=}$ y del H_2O en soluciones acuosas de SO_4H_2 sería muy grande para permitir explicar la facilidad con que entra en el hielo.
- 5) Suponiendo que en tanto que los aniones y el NH_4^+ entran en los nudos, los cationes pueden también ubicarse en forma intersticial, lo que justificaría la entrada del Na^+ . El K^+ es parecido al NH_4^+ y como sus sales tienen coeficientes de segregación análogos a las sales de NH_4^+ , podría aceptarse que se ubicara en los nudos.

ENTRADA SELECTIVA DE IONES

Es un hecho confirmado por la experiencia que durante el crecimiento del hielo a partir de soluciones de ciertos electrolitos, se establece en la interfase hielo-solución un potencial eléctrico cuyo valor depende de la velocidad de crecimiento del hielo, de la naturaleza y de la concentración del electrolito en la solución y de la base sobre la cual se inicia el crecimiento de la muestra.

Dinger y Gunn (1946) y luego Workman y Reynolds (1948-1950) fueron los primeros en estudiar el fenómeno. Los últimos dos autores lo explicaron considerando una entrada "selectiva" de uno de los iones en el hielo y establecieron que los iones que entraban preferencialmente eran los electronegativos, y de es-

tes, los que tenían un radio comprendido entre 1,3 y 2,0 Å; el único catión con entrada superior al anión fué el NH_4^+ que mostraba potenciales de crecimiento (hielo positivo) muy elevados. (200 volts).

Mas tarde Lodge, Baker y Pierrard (1955), estudiando el fenómeno con soluciones diluidas de ClNa , o con NaCl a) una entrada selectiva del Cl^- en el hielo fundido, y b) la dependencia del fenómeno de la velocidad de crecimiento y de la concentración del electrolito.

La conclusión a) es sin embargo muy discutible por depender de una hipótesis que estimamos inaceptable en la interpretación de los resultados. Sin ésta hipótesis los resultados parecerían indicar, mas bien, una entrada equivalente de iones Na^+ y Cl^- .

Estos mismos autores determinaron potenciales de crecimiento para NO_3Rb y NO_3Cs midiendo sólo muy bajos potenciales positivos. Tanto el Rb como el Cs tienen radios iónicos comprendidos entre los límites indicados por Workman y Reynolds (1,48 y 1,69 respectivamente) y el NO_3^- no es captado preferentemente por el hielo. Por lo tanto las experiencias con NH_4^+ hacen aparecer este catión mas bien como un caso excepcional de fuerte solubilidad preferencial catiónica.

Experiencias posteriores de Reynolds (1957) permitieron comprobar que el potencial medido depende no sólo de la concentración del electrolito y de la velocidad de formación del hielo, sino además de las características del hielo sobre el cual se inicia el crecimiento de la muestra en estudio.

Por otra parte, estudios realizados en el I.F.A. (Iribarne J.V y Mor-scine sin publicar) indican que el origen de las diferencias de potencial observadas es una separación inicial de cargas debida a la entrada preferencial de uno de los iones. Establecida esta carga inicial en el hielo, ambos iones siguen entrando en cantidades equivalentes a lo largo del crecimiento; deteniéndose éste, la carga se neutraliza por entrada de OH^- o de H^+ , según el caso. En lo que concierne a nuestro trabajo, el punto importante de esta teoría, es que esta entrada preferencial inicial sería demasiado pequeña para dar diferencias detectables en la concentración de ambos iones.

Conviene observar además que el orden de concentración para el cual se observan estos fenómenos de potencial de crecimiento es bajo (entre 10^{-5} y 10^{-3} N)

Con relación a este tema se han efectuado análisis de hielos y solución sobrenadante para ClNa $6 \cdot 10^{-4}$ N.

La Tabla III reúne los resultados del análisis de varias muestras de hielo y de las soluciones sobrenadantes correspondientes para crecimientos realizados con y sin agitación nasante y a velocidades variadas.

H I E L O

Muestra	Veloc.d/crec.	χ	Cl^-	Na^+	OH^-	H^+	
Nº	(cm/seg)	$ohm^{-1} cm^{-1}$	mol/l	(conduct.)	mol/l	mol/l	
1	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$		$1 \cdot 10^{-5}$	
2	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$		
3	10^{-3}	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$		$1,2 \cdot 10^{-5}$	
4	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$		$3 \cdot 10^{-5}$	
5	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$		$2 \cdot 10^{-5}$	
6	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$0,7 \cdot 10^{-5}$		
7	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$0,7 \cdot 10^{-5}$		
8	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$0,7 \cdot 10^{-5}$		
9	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$		$5 \cdot 10^{-6}$	
<u>Solución Sobrenadante</u>							
	χ	Cl^-	Na^+	Na^+	H^+	OH^-	<u>Error en la suma</u>
	$ohm^{-1} cm^{-1}$	mol/l	mol/l	(conduct.)	mol/l	mol/l	(aprox)
							Cl^- Na^+
1	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$		$5 \cdot 10^{-5}$	- 5% - 1%
2	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$		+ 7% + 2%
3	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$		$1 \cdot 10^{-5}$	+ 3% + 2%
4	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$		$6,8 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$		+17% - 7%
5	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$		$1 \cdot 10^{-5}$	- 9% - 6%
6	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$		$5 \cdot 10^{-5}$	- 4% + 5%
7	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$		$1 \cdot 10^{-5}$	- 6% - 5%
8	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$			- 8% + 7%
9	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$		- 7% + 5%

TABLA Nº III

En todos los casos se realizó la medida de la conductividad de las soluciones y de las muestras de hielo fundidas. Además se determinó potenciométricamente la concentración de Cl^- y se midió la concentración de Na^+ por medio del fotocolorímetro en aquellos casos en que la concentración de las soluciones era demasiado baja.

A partir de las medidas de conductividad se pudo decidir, en todos los casos, la concentración de Na^+ .

De la comparación de los resultados para Cl^- y Na^+ y en el caso en que las concentraciones no fueran iguales, hecho que indicaría una entrada distinta en el hielo, se pudo calcular la concentración de OH^- o de H^+ (según el caso) que debería existir en cada muestra para mantener la neutralidad eléctrica de la misma.

En las dos últimas columnas de la Tabla N°III figura el error por exceso y por defecto que se registra en cada determinación y que se puede calcular conociendo el peso de las soluciones inicial y sobrenadante y el de la muestra de hielo una vez fundida.

Estos resultados comprueban que no existe una preferencia selectiva para el Cl^- , por lo menos mayor que los errores con que se efectúa el dosaje de Cl^- y Na^+ . Estos resultados concuerdan con otras experiencias realizadas en el I.F.A. (Milman O Informe al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas).

COEFICIENTE DE SEGREGACION PARA FAMILIAS DE ACIDO-BASE-SAL

Además de estas determinaciones se efectuaron medidas del coeficiente de segregación en función de la concentración para cuatro familias ácido-base-sal.

Los Gráficos N° 2, 3, 4 y 5 ilustran al respecto. Los datos numéricos correspondientes figuran en las Tablas IV, V, VI, VII.-

Las determinaciones se efectuaron a distintas velocidades utilizando los dos métodos anteriormente descriptos.

En el método del tubo, la agitación rasante no puede iniciarse desde el principio del crecimiento, debido a la forma del dispositivo de lucite que lo dificulta.

En este caso entonces, mientras crece el hielo en el interior de la tacita de lucite, la agitación no es rasante. Cuando crece suficiente hielo se cambia la solución por otra de concentración conocida con exactitud, enfriada para evitar la fusión y se comienza a agitar raspando la superficie.

En ambos casos el análisis se efectúa sobre el primer centímetro de muestra formada con agitación rasante.

Para distinguir estas muestras de otras obtenidas en experiencias posteriores, se las define como hielos crecidos sobre "base propia", queriendo significar con esta denominación que el crecimiento no se inicia sobre una porción de hielo de concentración arbitraria sino de la que resulta de una agitación mas o menos rasante a partir de la solución inicial.

C.Inicial (Normalidad)	C.Hielo (Normalidad)	Segregac.	Veloc.crec. cm/seg	C.Inicial (Normalidad)	C.Hielo (Normalidad)	Segregac.	Veloc.crec. cm/seg
10 ⁻³	3,6 10 ⁻⁵		6.10 ⁻⁴				
	6,5 10 ⁻⁵	18	3,7 10 ⁻⁴		1,2 10 ⁻²		
	6,2 10 ⁻⁵		9,2 10 ⁻⁴	5.10 ⁻¹	1,6 10 ⁻²	31	2.10 ⁻⁴
5.10 ⁻³	1,5 10 ⁻⁴		7.10 ⁻⁴				
	1,1 10 ⁻⁴	40	9,5 10 ⁻⁴		6,3 10 ⁻³		
10 ⁻²	2,9 10 ⁻⁴		2.10 ⁻⁴	2,5.10 ⁻¹	7,6 10 ⁻³	36	2.10 ⁻⁴
	2,9 10 ⁻⁴		2.10 ⁻⁴				
	2.10 ⁻⁴		2.10 ⁻⁴				
	2,9 10 ⁻⁴	36	17.10 ⁻⁴				
	2,3 10 ⁻⁴		17.10 ⁻⁴	5,5.10 ⁻²	9,7 10 ⁻⁴	56	5.10 ⁻⁴
	3,6 10 ⁻⁴		17.10 ⁻⁴				
5.10 ⁻²	6,4 10 ⁻⁴		4,3 10 ⁻⁴	2,1.10 ⁻²	3,3 10 ⁻⁴	61	2.10 ⁻⁴
	11,4 10 ⁻⁴	50	5,8 10 ⁻⁴				

TABLA N.º IV

C.Inicial (Normalidad)	C.Hielo (Normalidad)	Segregac.	Veloc.crecim. cm/seg	C.Inicial (Normalidad)	C.Hielo (Normalidad)	Segregac.	Veloc.crecim. cm/seg	
$3,4 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$		$6,3 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	630	$8 \cdot 10^{-4}$	
	$0,9 \cdot 10^{-5}$		$7,0 \cdot 10^{-4}$					
	$0,6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	330					$1,7 \cdot 10^{-4}$
	$1,8 \cdot 10^{-5}$							$1,3 \cdot 10^{-4}$
$1,7 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$		$5,1 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	830	$8 \cdot 10^{-4}$	
	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	380					$1,7 \cdot 10^{-4}$
	$1,3 \cdot 10^{-4}$							$11 \cdot 10^{-4}$
	$1,5 \cdot 10^{-4}$							$9,4 \cdot 10^{-4}$
$3,4 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	147	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	1035	$8 \cdot 10^{-4}$	
	$4,0 \cdot 10^{-4}$							$16 \cdot 10^{-4}$
								$1,7 \cdot 10^{-4}$
								$1,7 \cdot 10^{-4}$
$6,8 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$		$5,5 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	1350	$8 \cdot 10^{-4}$	
	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	20					$9,4 \cdot 10^{-4}$
	$3,2 \cdot 10^{-3}$							$1,7 \cdot 10^{-4}$
								$1,7 \cdot 10^{-4}$
$1,7 \cdot 10^{-1}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$		$1,7 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	1440	$8 \cdot 10^{-4}$	
	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	22					$1,7 \cdot 10^{-4}$
	$7,6 \cdot 10^{-3}$							$1,7 \cdot 10^{-4}$
								$1,7 \cdot 10^{-4}$

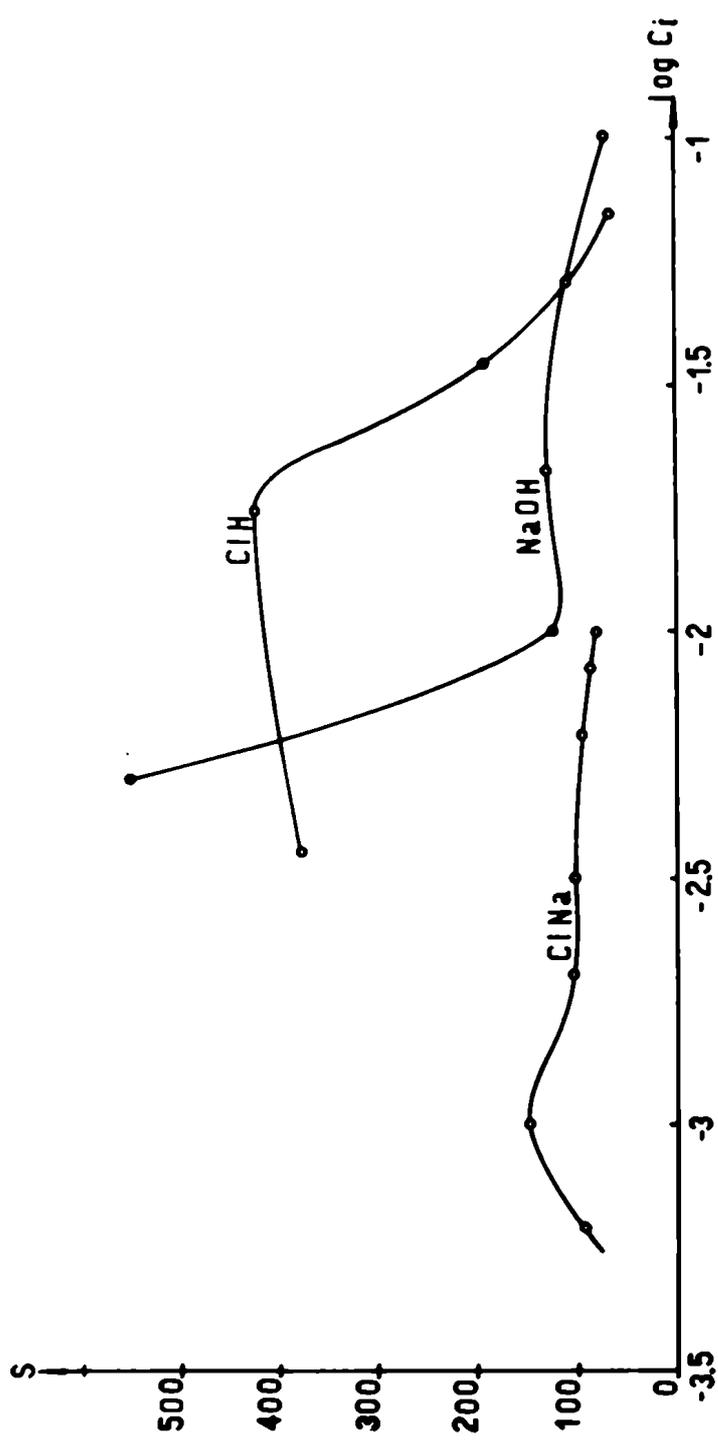
TABLA Nº V

C.Inicial (Normalidad)	C.Hielo (Normalidad)	Segregac.	Veloc.crec. cm/seg	C.Inicial (Normalidad)	C.Hielo (Normalidad)	Segregac.	Veloc.crec. cm/seg
$5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	45	$8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$		$19 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	100	$5 \cdot 10^{-4}$		$7 \cdot 10^{-6}$	560	$6 \cdot 10^{-4}$
$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$	60	$9 \cdot 10^{-4}$		$7 \cdot 10^{-6}$		$5 \cdot 10^{-4}$
$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	60	$11 \cdot 10^{-4}$	10^{-2}	$3,6 \cdot 10^{-5}$		$1,7 \cdot 10^{-4}$
$6 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-5}$	50	$7 \cdot 10^{-4}$		$9,2 \cdot 10^{-5}$	200	$8,3 \cdot 10^{-4}$
$8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	40	$13 \cdot 10^{-4}$		$5,1 \cdot 10^{-5}$		$3,7 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	33	$8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$		$4,4 \cdot 10^{-4}$
					$1 \cdot 10^{-3}$		$5 \cdot 10^{-4}$
					$1 \cdot 10^{-3}$	50	$6 \cdot 10^{-4}$
					$1,4 \cdot 10^{-3}$		$6 \cdot 10^{-4}$
				10^{-1}	$8,3 \cdot 10^{-3}$	100	$1,7 \cdot 10^{-4}$

TABLA No VI

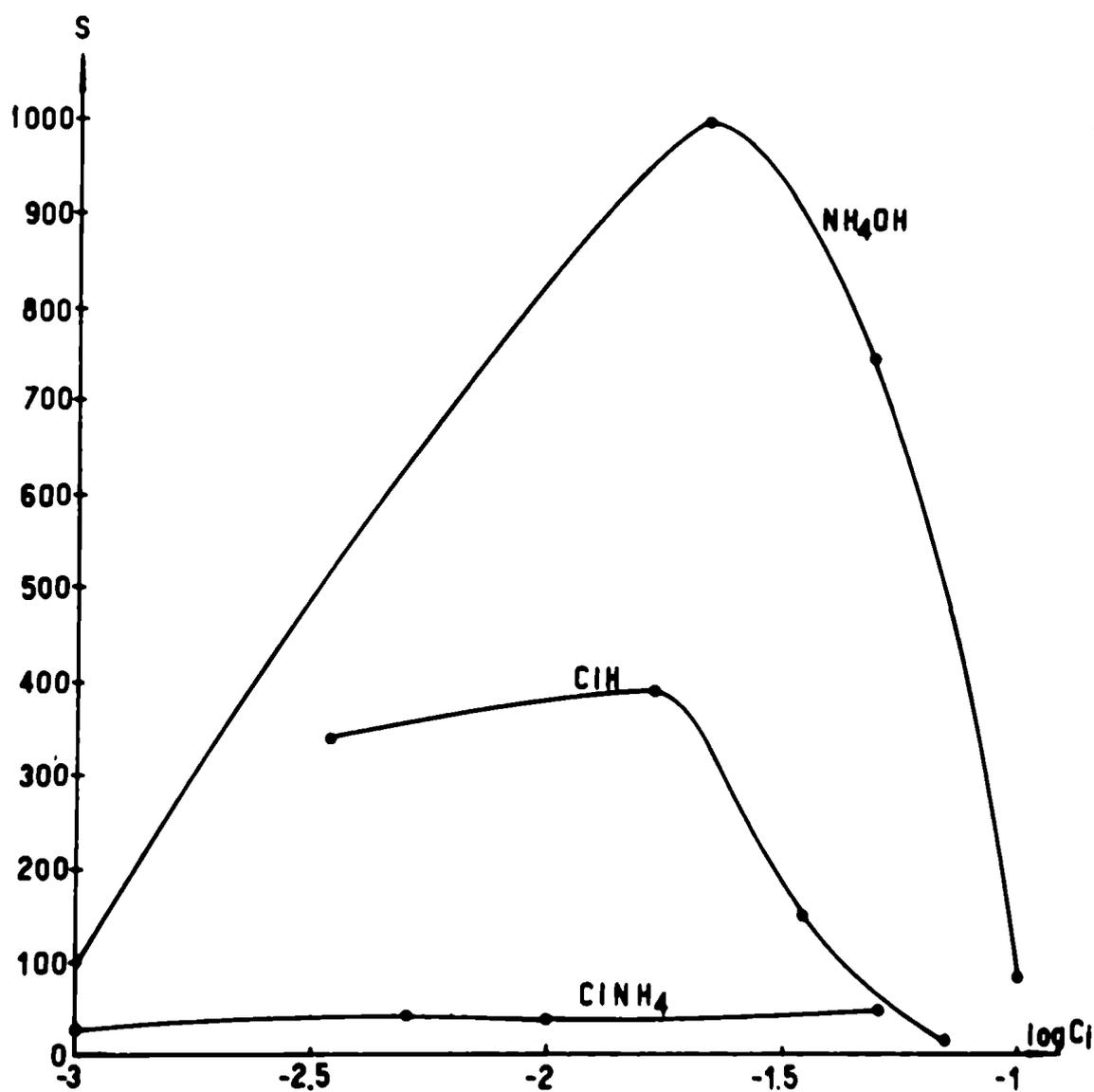
C. Inicial (Normalidad)	C. Hielo (Normalidad)	Segregac.	Veloc. crec. cm/seg	C, Inicial (Normalidad)	C. Hielo (Normalidad)	Segregac.	Veloc. crec. cm/seg
$5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$ $0,9 \cdot 10^{-5}$	450	$19 \cdot 10^{-4}$ $8 \cdot 10^{-4}$	10^{-1}	$4,0 \cdot 10^{-3}$	25	$2,10^{-4}$
10^{-2}	$1,3 \cdot 10^{-4}$ $1,7 \cdot 10^{-4}$ $1,9 \cdot 10^{-4}$ $0,9 \cdot 10^{-4}$	71	$2 \cdot 10^{-4}$ $2 \cdot 10^{-4}$ $22 \cdot 10^{-4}$ $8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$	747	$1,7 \cdot 10^{-4}$
$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-4}$ $3,3 \cdot 10^{-4}$ $1,5 \cdot 10^{-4}$ $1,5 \cdot 10^{-4}$	80	$2 \cdot 10^{-4}$ $2 \cdot 10^{-4}$ $11 \cdot 10^{-4}$ $5 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	1000	$2 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-4}$	62	$1,7 \cdot 10^{-4}$				
10^{-1}	$4,4 \cdot 10^{-3}$	22	$1,7 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	10^{-5}	100	$2 \cdot 10^{-4}$

TABLA Nº VII



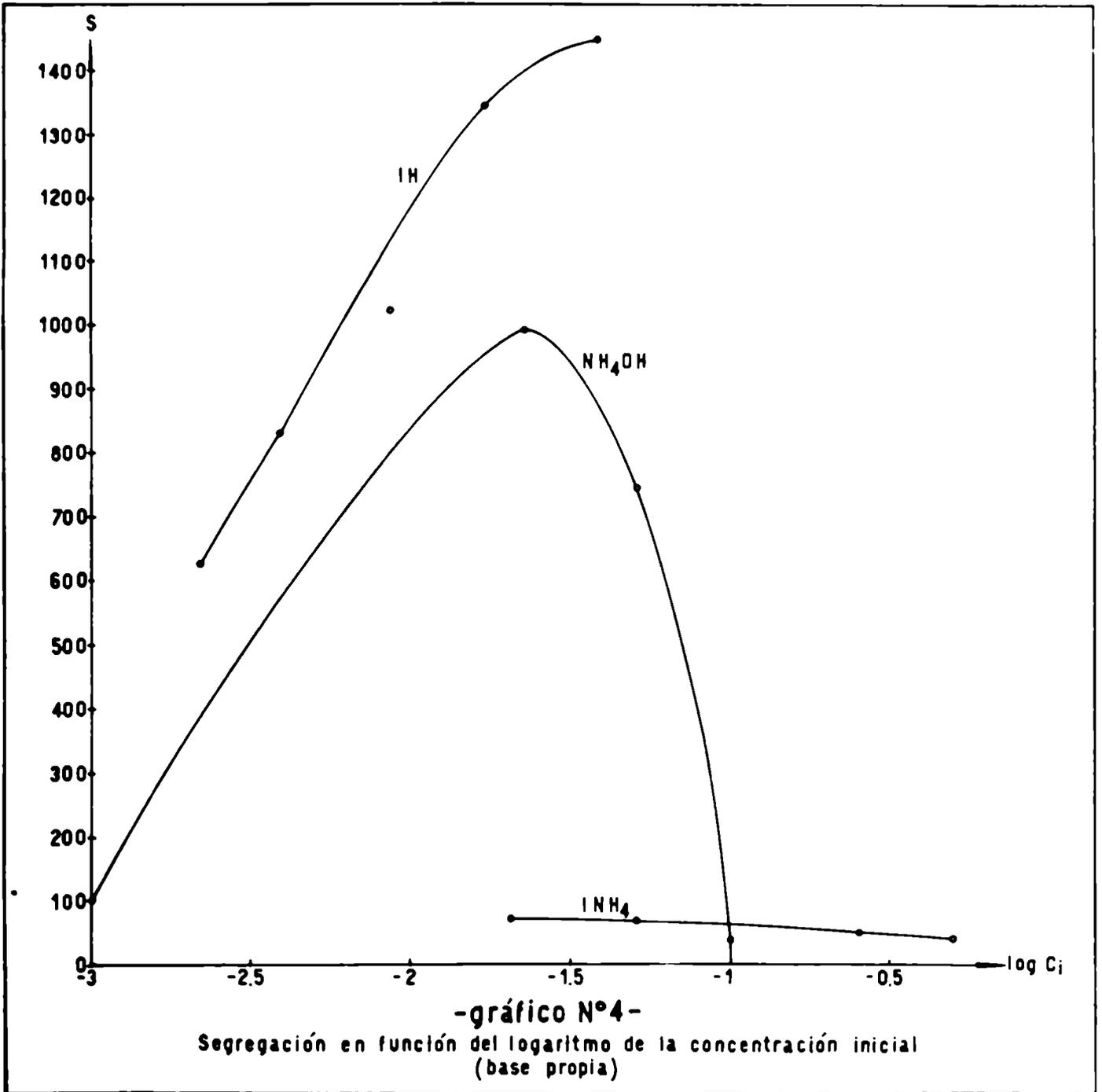
- gráfico N° 2 -

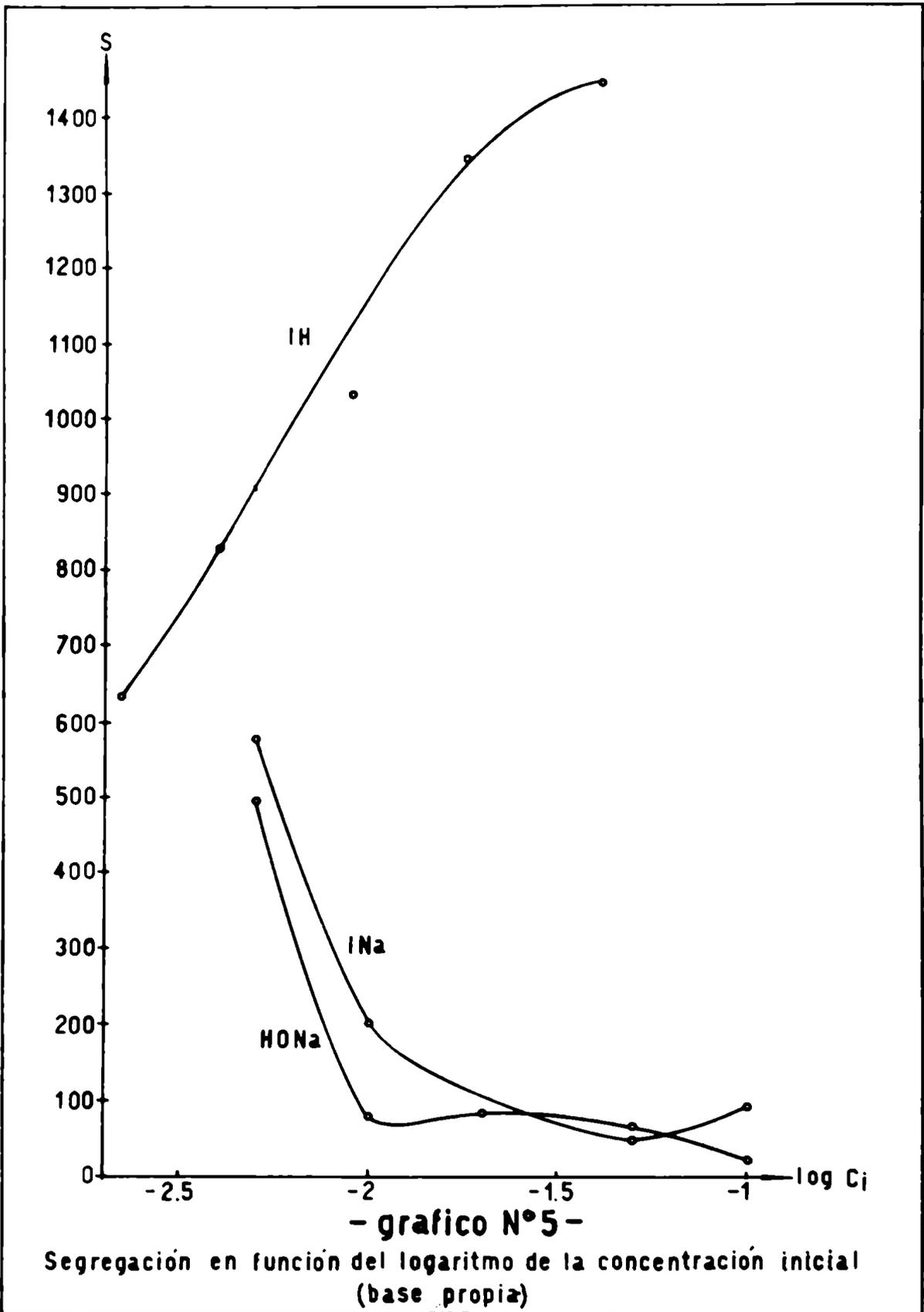
Segregación en función del logaritmo de la concentración inicial
(base propia)



- gráfico N° 3 -

Segregación en función del logaritmo de la concentración inicial
(base propia)





Un análisis crítico de estos resultados permite deducir algunas conclusiones.

En primer lugar se puede comprobar que los valores del coeficiente de segregación no dependen, por lo menos en forma marcada, de la velocidad de crecimiento. En segundo término, tampoco parece influir el hecho de que en un caso el crecimiento se inicie sobre base de bronce y en el otro, la muestra comienza a formarse a partir de una aguja de hielo.

Por último debe señalarse que en ningún caso se tienen resultados erráticos sino que los valores se reproducen en forma aceptable.

INFLUENCIA DE LA BASE

En el transcurso de las experiencias realizadas, se ha comprobado el siguiente hecho. La concentración de la muestra de hielo que se obtiene a partir de una dada solución, depende de la "base" sobre la cual se inicia el crecimiento de dicha muestra. Se describe como base, una rodaja de hielo, de concentración conocida sobre la cual se inicia el crecimiento de la muestra.

La Tabla N^o VIII muestra un conjunto de resultados preliminares y aislados que ilustran el fenómeno mencionado.

TABLA N^o VIII

Electrolito	C. Inicial	C. Base	C. Hielo	Segregación
ClH	$1,7 \cdot 10^{-1}$	Base propia	$7,8 \cdot 10^{-3}$	22
		Hielo puro	$3,1 \cdot 10^{-4}$	550
	$5,6 \cdot 10^{-1}$	Base propia	$1,6 \cdot 10^{-2}$	35
		Hielo puro	$8 \cdot 10^{-3}$	70
NaOH	10^{-1}	Base propia	$4,4 \cdot 10^{-3}$	22
		Hielo puro	$3 \cdot 10^{-5}$	3300
I _{Na}	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-3}	10^{-3}	50
		H ₂ O	10^{-5}	5000

Como puede comprobarse analizando estos resultados, existe una diferencia notable para el coeficiente de segregación, según la base sobre la que se ha iniciado el crecimiento de la muestra de hielo.

En general, se cumple que el coeficiente de segregación es mayor cuando la base inicial es hielo puro.

Estos resultados mostraron la necesidad de realizar nuevas experiencias sistemáticas, para lo cual se eligió el NaOH como electrolito en estudio.

A partir de soluciones de concentraciones variables y sobre bases

con concentraciones crecientes de NH_4OH , se obtuvieron muestras de hielo que una vez analizadas permitieron construir el Gráfico N° 6.

Los datos numéricos correspondientes figuran en la Tabla N° IX.

En todo este grupo de experiencias, la técnica de obtención de las muestras de hielo ha requerido una modificación, que es la siguiente.

Los hielos se obtuvieron siguiendo el "método del tubo", pero en lugar de usar la copita de lucite para iniciar el crecimiento, se adapta al tubo de polietileno una base de bronce de su mismo diámetro y de unos 8 mm de espesor a la cual se pega por fusión superficial una rodaja de hielo de concentración conocida. Sobre esta se vierte la solución en estudio enfriada y se inicia el crecimiento con agitación resante.

Según indica el Gráfico N° 6, en algunas muestras se ha efectuado el análisis de hielo a lo largo de varios cm de muestra. En estos casos se fueron cortando rodajas de 2 cm de longitud y se analizó el líquido después de fundir. Los Gráficos 7 y 8 muestran resultados típicos del análisis para hielos formados sobre bases concentradas y sobre bases diluidas o hielo puro.

Se puede observar que en los hielos formados sobre base diluida, la concentración permanece mas o menos constante a lo largo del crecimiento, mientras que en los hielos formados sobre base concentrada, la concentración varía, en muchos casos, fuertemente al comienzo y parece tender a la concentración correspondiente a base diluida. Estas medidas han sido consignadas en el Gráfico N° 6 indicando la longitud analizada y marcando la variación de la concentración mediante una flecha.

Estos resultados parecen indicar que los crecimientos sobre base diluida se han realizado totalmente en equilibrio, mientras que en los de base concentrada, el equilibrio tarda en establecerse y apenas se logra en el tiempo total de preparación de la muestra.

Se observa también que la solubilidad (con base diluida) permanece aproximadamente constante con respecto a la concentración inicial hasta un cierto valor ($C_i 0,98 \text{ N}$) y luego aumenta fuertemente ($C_i 0,5 \text{ N}$) esta dependencia de la concentración del hielo función de la concentración inicial se ve mas claramente en los Gráficos N° 9 y 10 (Tabla N° X).

La concentración de la base, por otra parte, influye poco en las curvas de concentraciones iniciales bajas ($0,11 \text{ N}$) y de concentraciones iniciales altas ($0,5 \text{ N}$, considérese los extremos de las flechas). Para concentración inicial intermedia ($0,28 \text{ N}$) los resultados son muy erráticos.

El Gráfico N^o 9 muestra la segregación para distintos valores de concentración inicial de NH_4OH para hielos crecidos sobre bases diluídas y hielo puro.

El Gráfico N^o 10 la variación del logaritmo de la concentración del hielo con el logaritmo de la concentración inicial.-

Concent. de la solución (Normalidad)	Concent. de la base (Normalidad)	Concentr. del hielo (Normalidad)
---	-------------------------------------	-------------------------------------

	H ₂ O	2.10 ⁻⁵	
	4,5 10 ⁻⁵	4,5 10 ⁻⁵	
	1,9 10 ⁻⁴	4,9 10 ⁻⁵	
	1,3 10 ⁻³	1,5 10 ⁻⁴	
1,8 10 ⁻¹		1,6 10 ⁻⁴	} 6 cm
	2,7 10 ⁻³	1,6 10 ⁻⁴	
		3,2 10 ⁻⁵	
	H ₂ O	1.10 ⁻⁵	
	4,1 10 ⁻⁵	1,1 10 ⁻⁵	
	4,5 10 ⁻⁵	1,5 10 ⁻⁵	
	9.10 ⁻⁵	1,6 10 ⁻⁵	
	9.10 ⁻⁵	2,3 10 ⁻⁵	
	1,3 10 ⁻⁴	1,3 10 ⁻⁴	
		6,5 10 ⁻⁴	} 6 cm
2,8 10 ⁻¹	1,4 10 ⁻⁴	2,2 10 ⁻⁴	
		6,3 10 ⁻⁴	} 2 cm
	2.10 ⁻⁴	7,5 10 ⁻⁴	
	6,1 10 ⁻⁴	2,1 10 ⁻⁴	} 8 cm
	9.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁴	
	1,7 10 ⁻⁴	5,3 10 ⁻⁴	} 4 cm
		1,5 10 ⁻⁴	
		6,6 10 ⁻⁵	} 4 cm
	3,6 10 ⁻³	2,1 10 ⁻⁴	
		9.10 ⁻⁵	

TABLA N° IX Continúa

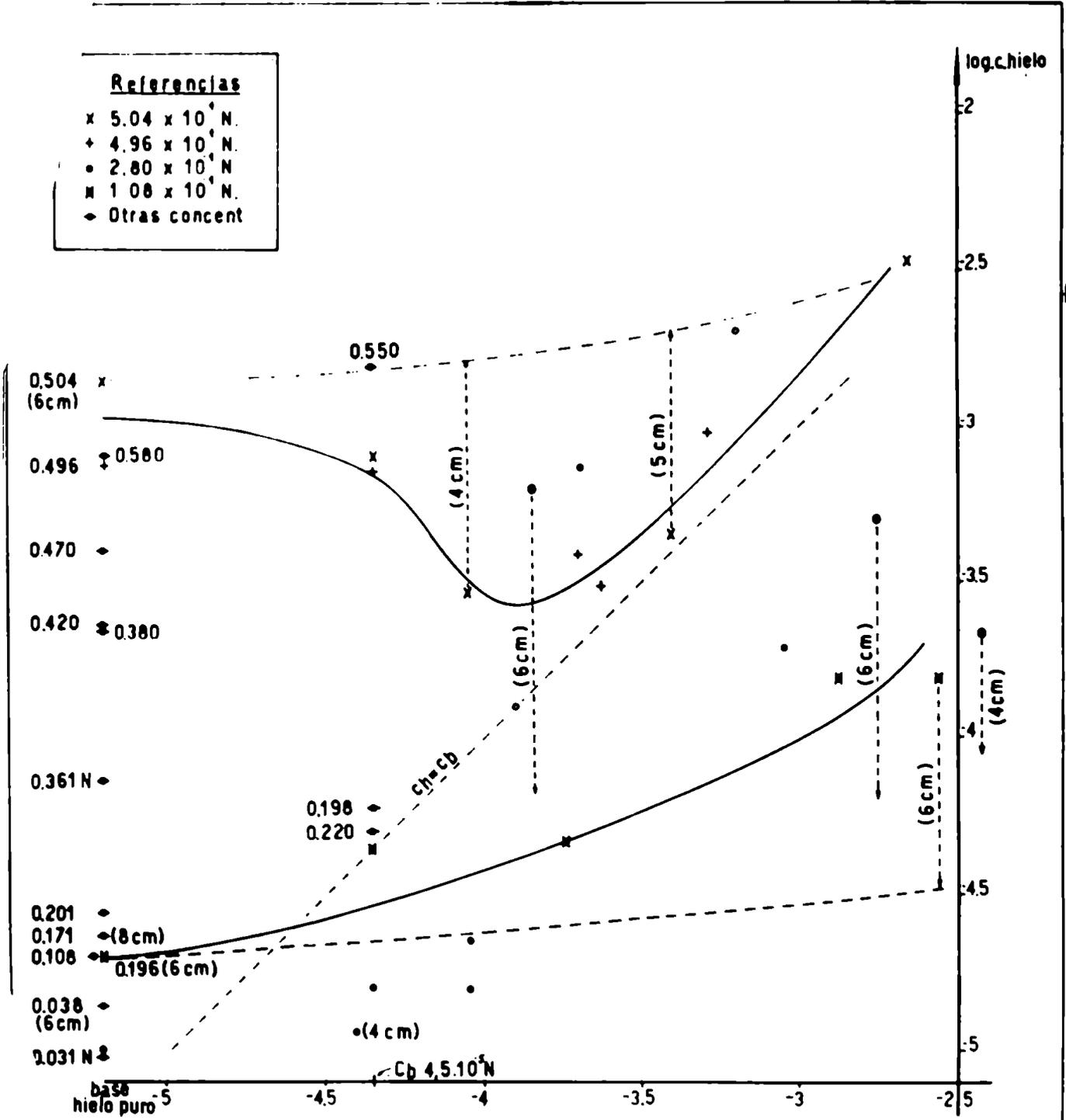
Continuación TABLA N^o IX

Concent. de la solución (Normalidad)	Concent. de la base (Normalidad)	Concent. del hielo (Normalidad)	
4,6 10 ⁻¹	H ₂ O	7,7 10 ⁻⁴	
	4,5 10 ⁻⁵	7,5 10 ⁻⁴	
	1,9 10 ⁻⁴	3,9 10 ⁻⁴	
	2,3 10 ⁻⁴	3,1 10 ⁻⁴	
	5,2 10 ⁻⁴	1.10 ⁻³	
	2,2 10 ⁻³	3,2 10 ⁻³	
5,04 10 ⁻¹	H ₂ O	1,4 10 ⁻³ } 6 cm	
	4,5 10 ⁻⁵	8.10 ⁻⁴	
	9,5 10 ⁻⁵	3.10 ⁻⁴	} 4 cm
		1.10 ⁻³	
		1,7 10 ⁻³	
	3,9 10 ⁻⁴	4,3 10 ⁻⁴	} 5 cm
2,1 10 ⁻³			
2,2 10 ⁻³			

TABLA N^o IX

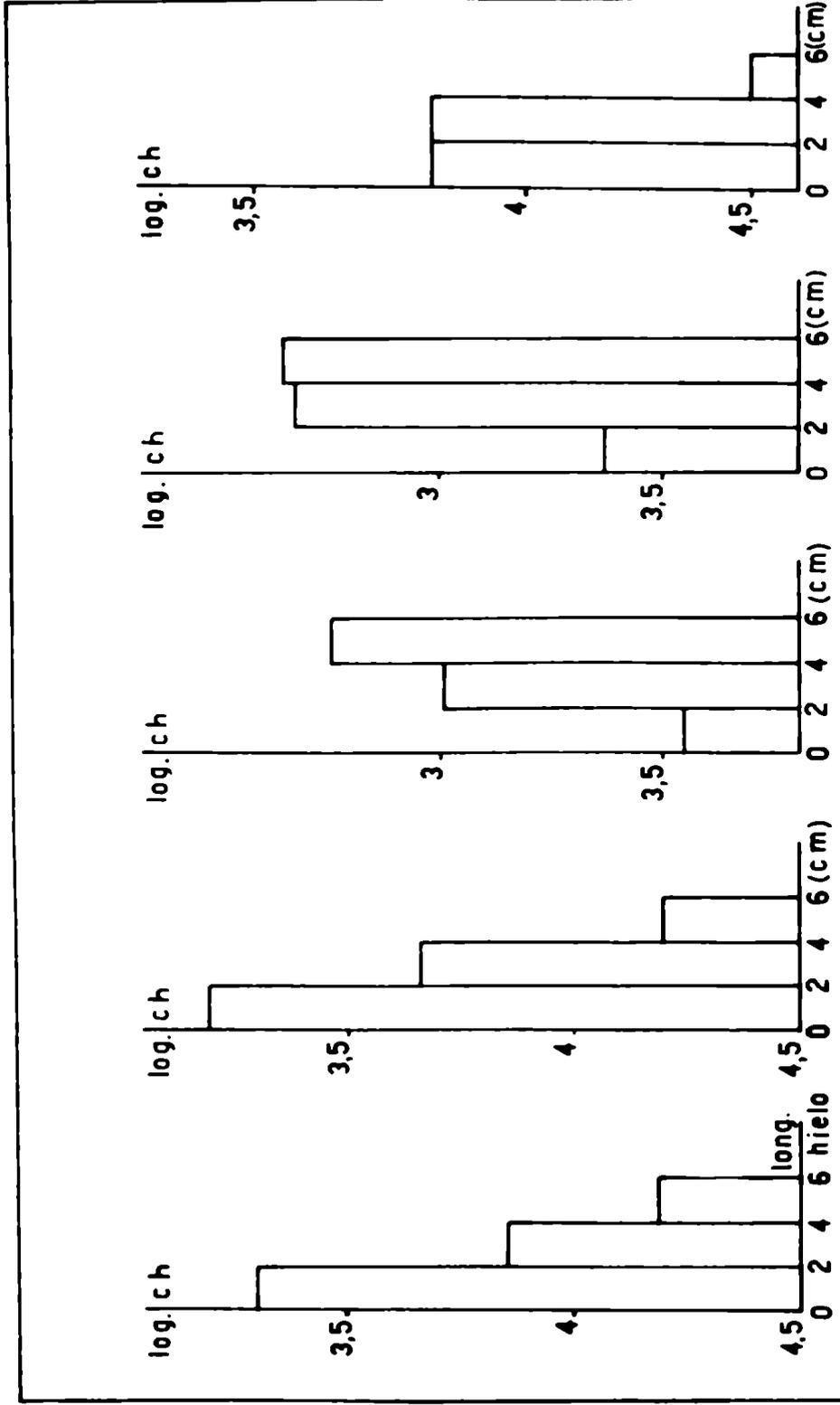
Concent.de la base (Normalidad)	Concent.de la soluc. (Normalidad)	Concentr del hielo (Normalidad)	Logaritmo de la segregac.
	$5,8 \cdot 10^{-1}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	2,88
	$4,96 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	2,82
	$4,7 \cdot 10^{-1}$	$4. \cdot 10^{-4}$	3,04
	$4,2 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	3,26
	$3,8 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	3,23
	$3,6 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	3,68
	$2,8 \cdot 10^{-1}$	$1. \cdot 10^{-5}$	4,44
	$2,77 \cdot 10^{-1}$	$1. \cdot 10^{-5}$	4,44
H_2O	$2,6 \cdot 10^{-1}$	$1. \cdot 10^{-5}$	4,41
	$2,1 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	3,87
	$1,96 \cdot 10^{-1}$	$2. \cdot 10^{-5}$	3,94
	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	3,91
	$1,08 \cdot 10^{-1}$	$2. \cdot 10^{-5}$	3,73
	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	3,55
	$3,08 \cdot 10^{-2}$	$1. \cdot 10^{-5}$	3,49
	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$4. \cdot 10^{-5}$	3,39
	$1,98 \cdot 10^{-1}$	$6. \cdot 10^{-5}$	3,52
$4,5 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$5. \cdot 10^{-5}$	3,64
	$2,8 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,18
	$5,5 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	2,52

TABLA N^o X



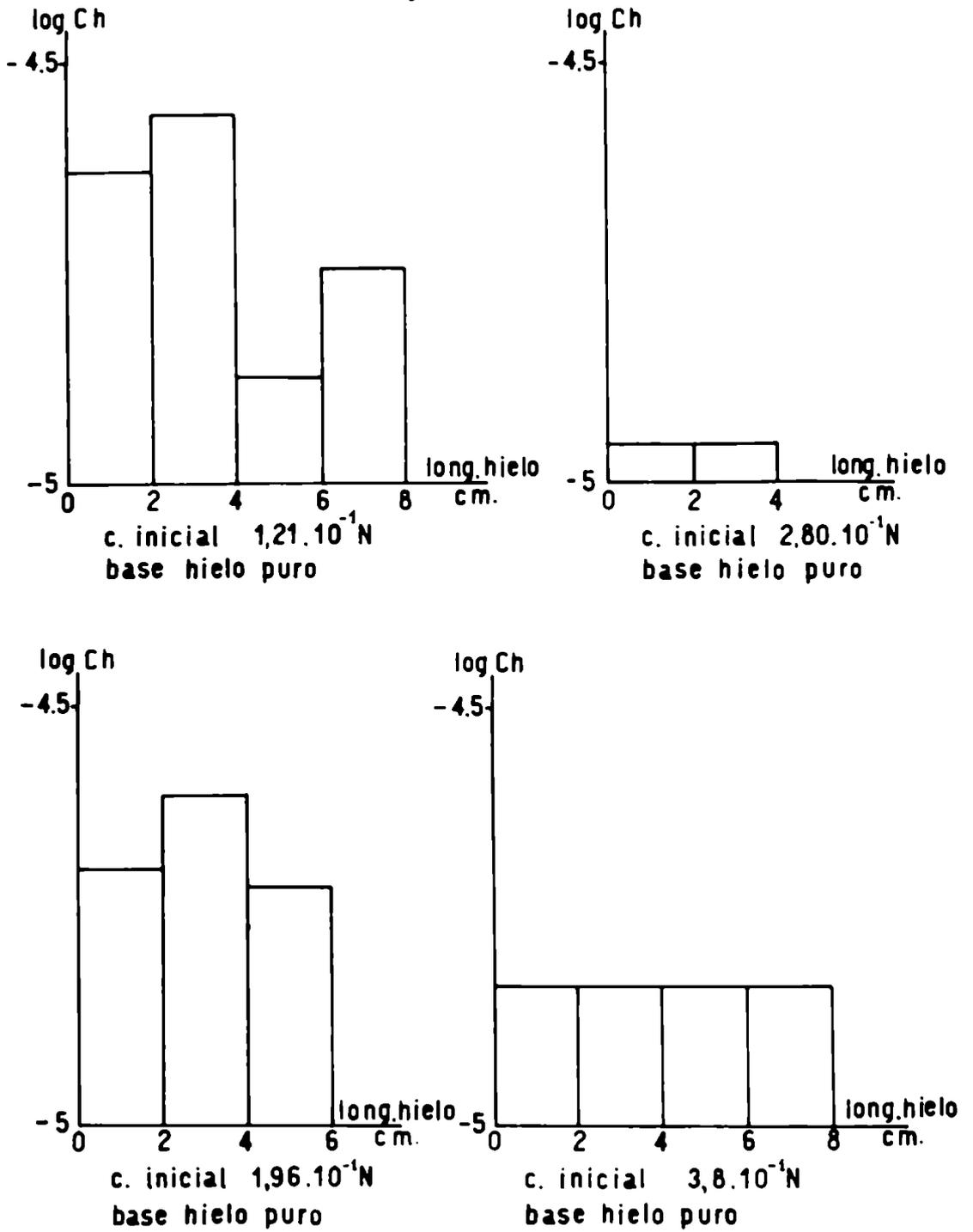
- gráfico N° 6 -

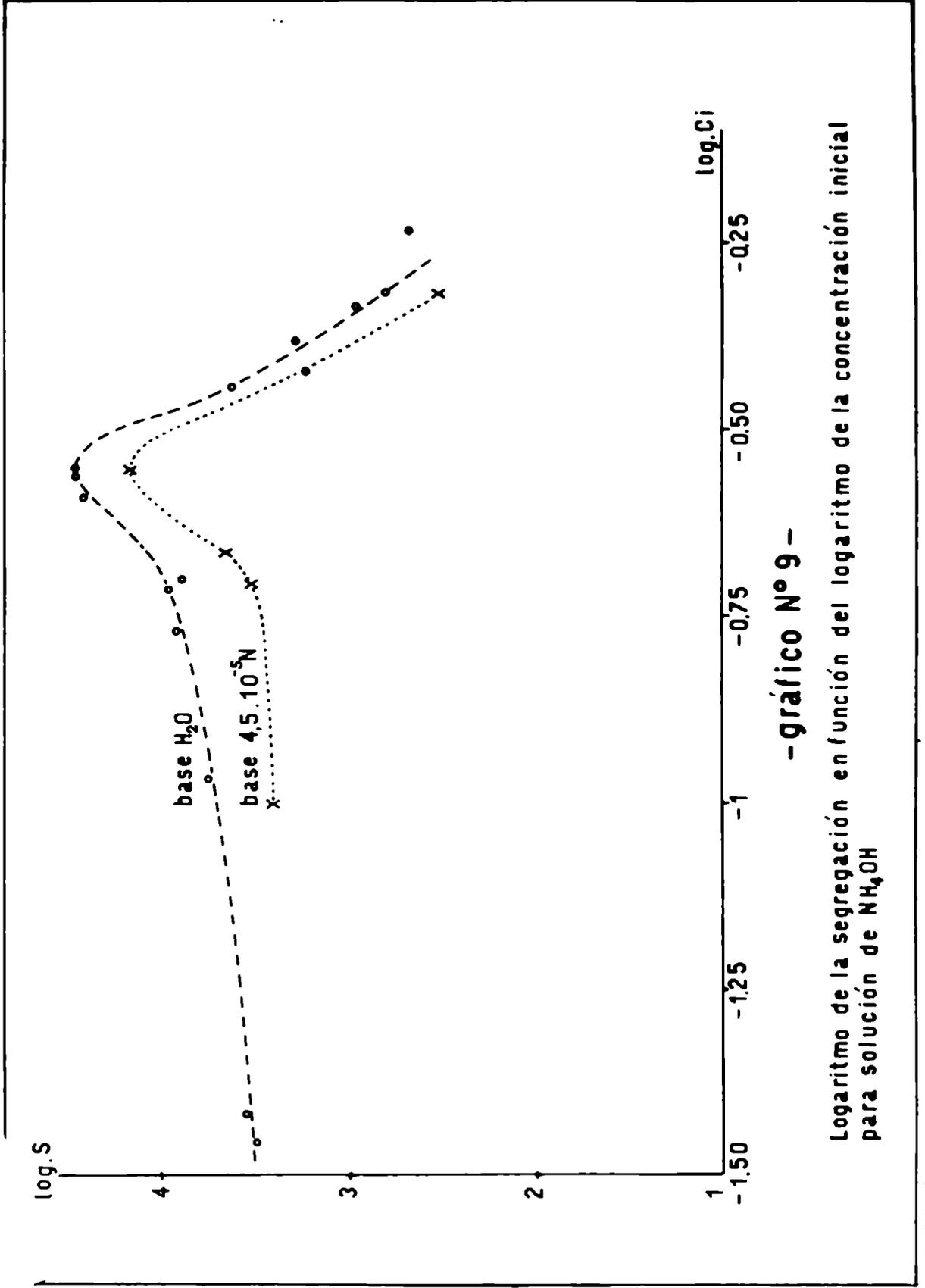
Logaritmo de la concentración de hielo en función del logaritmo de la concentración de la base para diversas soluciones de NH_4OH



c.inicial $2.8 \cdot 10^1 N$ c.inicial $5.04 \cdot 10^1 N$ c.inicial $5.04 \cdot 10^1 N$ c.inicial $1.08 \cdot 10^1 N$
 c.base $1.74 \cdot 10^3 N$ c.base $9 \cdot 10^3 N$ c.base $3.96 \cdot 10^4 N$ c.base $2.70 \cdot 10^2 N$

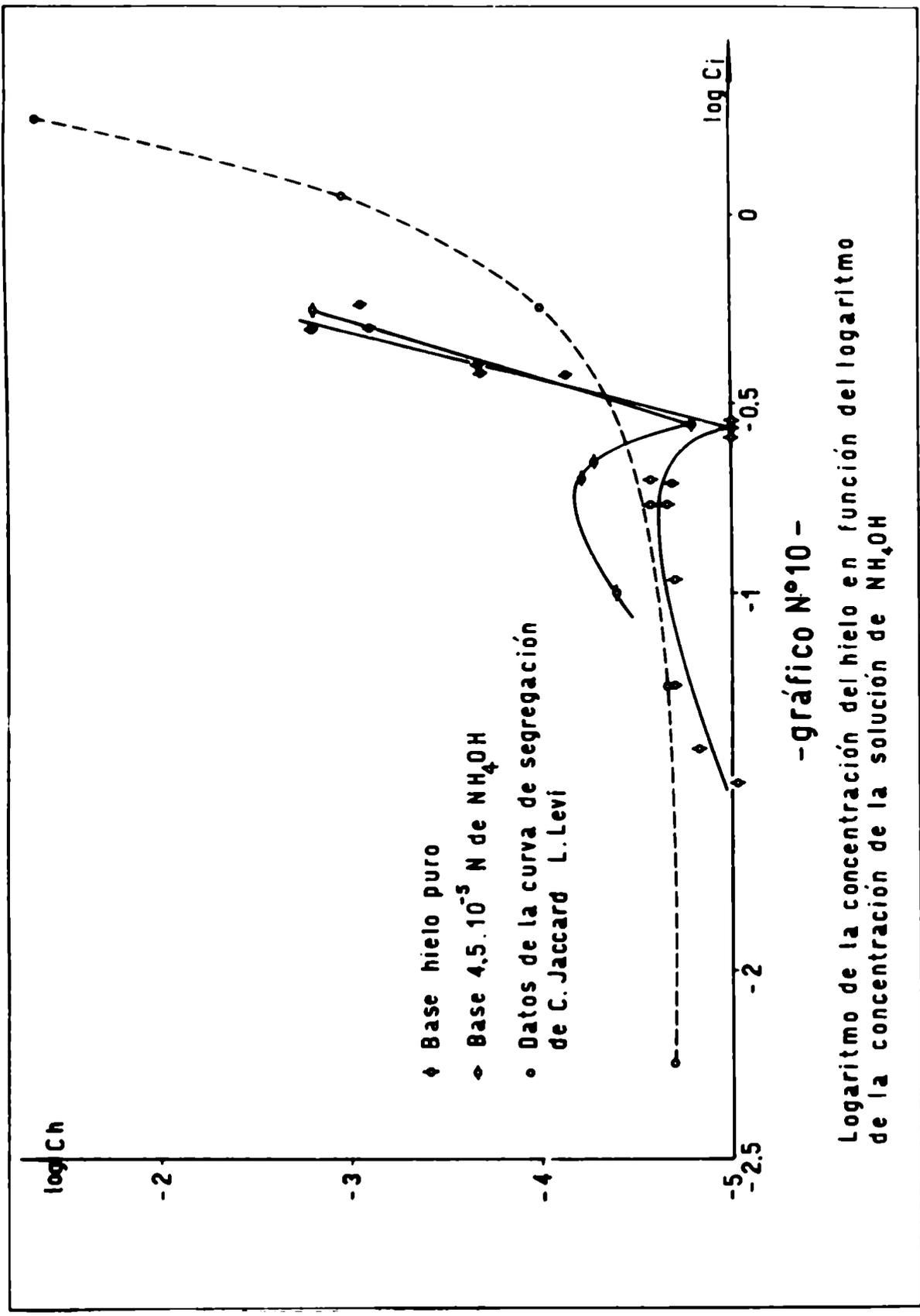
- gráfico N° 8 -





- gráfico N° 9 -

Logaritmo de la segregación en función del logaritmo de la concentración inicial para solución de NH_4OH



- gráfico N°10 -

Logaritmo de la concentración del hielo en función del logaritmo de la concentración de la solución de NH_4OH

EL PROBLEMA DEL EQUILIBRIO EN EL CRECIMIENTO DEL HIELO

Resulta de gran interés determinar si las muestras de hielo obtenidas en las experiencias antes descritas se han formado o no en condiciones de equilibrio.

Para poder aclarar este punto, resulta útil analizar cuales son en general las condiciones que rigen el equilibrio en un cambio de fase, por ejemplo solución-vapor saturado, entre las dos fases L y V y la fase superficie o interfase I que las separa.

Si aceptamos que el sistema se halla en equilibrio, deberá cumplirse que los potenciales químicos de las sustancias en presencia, deberán ser iguales en todas las fases; es decir, $\mu_L = \mu_V = \mu_I$.

Por otro lado, debido al fenómeno de adsorción en la interfase I, se cumplirá que $C_I \neq C_L$ y por lo tanto, cuando I se incorpore a L quedará con una concentración inadecuada, que en el caso que estamos analizando se podrá modificar por difusión en L hasta alcanzar la composición C_L .

Este esquema puede explicar convenientemente los hechos sólo para el caso en que los procesos de difusión en la fase condensada sean suficientemente rápidos.

En efecto, si en lugar de tratarse de un líquido, imaginamos ahora un equilibrio en el que una de las fases sea un sólido, en el cual la difusión es mucho más lenta, deberemos suponer que, a menos de aceptar posible el proceso de difusión en el sólido, éste irá incorporando porciones con concentraciones inadecuadas que, determinan un valor de $\mu_s \neq \mu_l \neq \mu_r$

Para justificar, en nuestro caso, un posible equilibrio entre el hielo que crece a partir de soluciones de NH_4OH , será necesario estimar si en los lapsos que tarda en congelar cada capa monomolecular, puede difundir el NH_4^+ en el hielo para restablecer el equilibrio.

Sin entrar a considerar la influencia del gradiente de concentración en la difusión de los iones, se puede calcular la distancia media x que puede recorrer el NH_4^+ en el hielo por segundo en un movimiento al azar, mediante la expresión $x = \sqrt{2Dt}$ (Glasstone S. Tratado de Química Física Aguilar 1953 Madrid, pag.238)

Siendo t el tiempo que tarda en formarse una capa monomolecular resulta $t = \text{espesor medio de la capa monomolecular} / \text{velocidad de crecimiento}$.

Para velocidades de crecimiento del orden de 10^{-4} cm/seg y considerando que el espesor de la capa monomolecular es aproximadamente de 10^{-8} cm resulta que t es de alrededor de 10^{-4} seg.

D es el coeficiente de difusión del NH_4 en el hielo. Como se desconoce el valor de D para el NH_4^+ y como además se acepta que el NH_4^+ disuelto en el hielo ocupa el lugar de una molécula de H_2O , se puede tomar, en primera aproximación para D, el valor del coeficiente de autodifusión del hielo que es $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{seg}$.

Efectuando el cálculo resulta para x un valor de alrededor de 6Å , valor mayor que los $2 \text{ ó } 3 \text{ Å}$ que corresponden al espesor de una capa monomolecular y por lo tanto se puede aceptar como posible un proceso de difusión a través de la capa superficial que explique el crecimiento en condiciones de equilibrio.

Por otra parte, pueden adoptarse diversos criterios para decidir si las muestras de hielo obtenidas han crecido o no en condiciones de equilibrio.

Si se acepta la idea de que existe equilibrio termodinámico entre la solución líquida y el hielo dotado que crece en contacto con la primera, y suponiendo: a) la idealidad de ambas soluciones y b) la constancia del ΔH de fusión en el rango de temperaturas considerado, se cumplirá que:

$$\lg \frac{N_l}{N_s} = \frac{\Delta H_f}{2,3R} \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right]$$

(Ver Glasstone S. Termodinámica para Químicos, Aguilar Madrid 1955, pg. 400).

Siendo:

N_l fracción molar del H_2O en la soluc. líquida.

N_s fracción molar del H_2O en la soluc. sólida.

ΔH_f Calor molar de fusión del H_2O pura a 273 °K .

T_0 Temperatura de fusión del hielo.

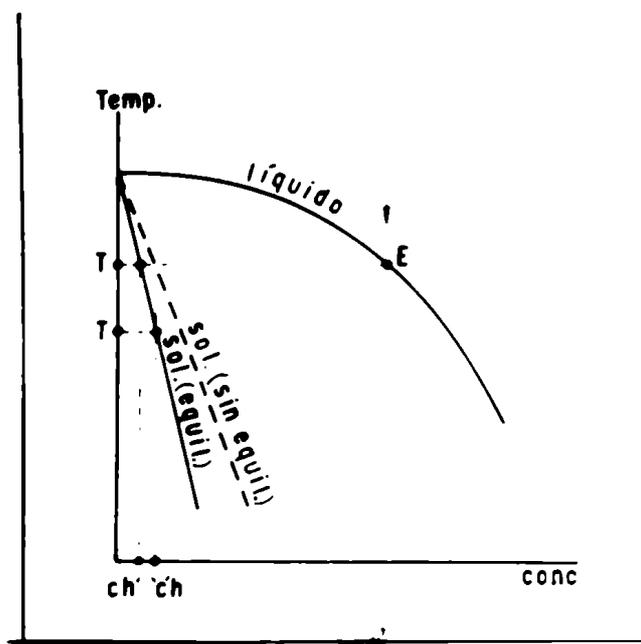
T Temperatura de congelación de la solución.

Es decir, que si se conocen los datos N_l y T de curva del líquido, la relación anterior permite deducir la concentración N_s para el sólido en equilibrio con el líquido. Por lo tanto si el crecimiento ocurrió en condiciones de equilibrio, la determinación experimental de N_s debe coincidir con el valor calculado.

Sin embargo, esta fórmula resulta prácticamente inaplicable en nuestro caso por tratarse de soluciones diluidas, sería necesario determinar N_l y T con una precisión inalcanzable.

Otro criterio posible, que es el que se ha elegido en este trabajo, se basa en la determinación del punto de fusión del hielo. Si éste ha crecido en condiciones de equilibrio el punto de fusión deberá coincidir con el punto de congelación de la solución inicial, esto continuando en la curva del líquido correspondiente.

En efecto, supongamos el diagrama de equilibrio Temperatura-Composición para un sistema binario con formación de solución sólida.



Supongamos que partimos de una solución E de composición C_i que congela a la temperatura T dando un sólido de concentración C_h . Si ahora calentamos esta muestra y su crecimiento ocurrió en condiciones de equilibrio, deberá iniciarse su fusión nuevamente a T.

Por otro lado, si el sólido que separa a la temperatura T por enfriamiento de E no crece en verdadero equilibrio con el líquido, tendrá una concentración $C'h \neq C_h$. Podemos suponer que si esto ocurre se deberá a la falta de difusión suficientemente rápida del soluto en el hielo, y por lo tanto $C'h > C_h$.

Es decir, que al fundir este sólido lo haremos a una temperatura T' dada por la curva de equilibrio, menor que T.

Experimentalmente el problema se resuelve determinando en cada caso el punto de fusión de las muestras de hielo crecidas en contacto con soluciones de NH_4OH de concentración conocida.

A partir de los datos de los puntos de congelación, es decir de la curva del líquido se podrá prever la temperatura de fusión de cada muestra y compararla con el valor experimental.

Los datos de la curva del líquido para NH_4OH figuran en el Gráfico N° 11 y fueron tomadas de International Critical Tables (Vol. 4 pg. 255).

Debe hacerse notar que los datos existentes no cubren completamente todo el rango de concentraciones hasta 1M de NH_4OH sino que existe una región entre 0,06 y 0,6 M en que faltan valores. Para salvar este inconveniente se efectuó una interpolación suponiendo que en ese rango no existe ninguna irregularidad en la curva del líquido.

DETERMINACION DE PUNTO DE FUSION

Método experimental.-

El método utilizado es el dilatométrico que se basa en determinar la temperatura en la cual se produce una disminución del volumen total de la muestra en estudio como consecuencia de la fusión de la misma.

El dilatómetro utilizado es un dispositivo que tiene las características que muestra el esquema N° 2 .

Una de las ramas del tubo queda cerrada por medio de un tapón que sostiene una termocupla de Cu-Constantan por medio de la cual se puede medir la temperatura en el interior del dispositivo. La otra rama lleva un cierre esmerilado con un tubo capilar graduado.

La muestra de hielo se fracciona en trocitos de alrededor de 3 mm de lado y se introduce en el dilatómetro que contiene un líquido inerte, en nuestro caso heptano, termostatzado a varios grados por debajo de la presunta temperatura de fusión de la muestra.

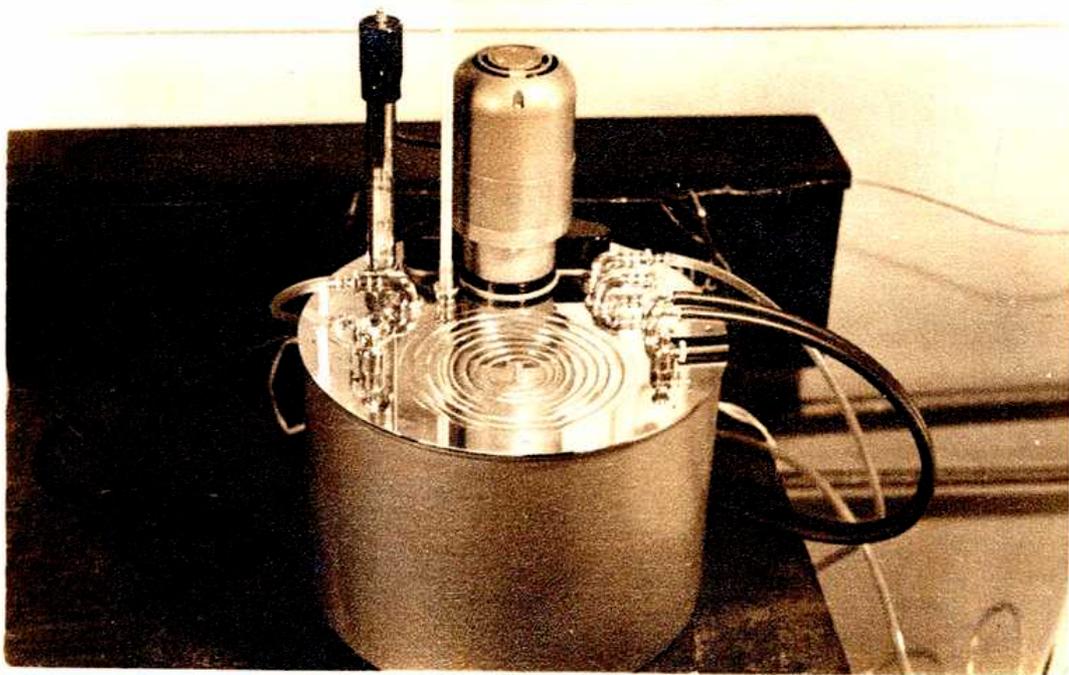
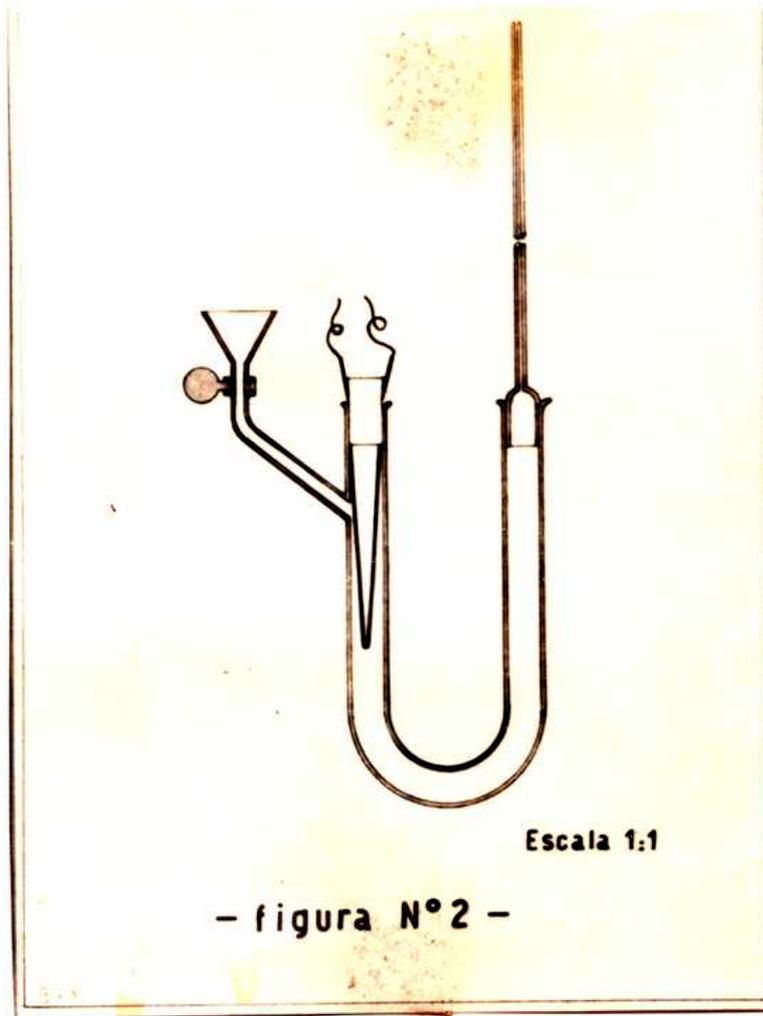
Una vez lleno el dilatómetro se comienza a registrar la altura que alcanza el líquido en el capilar para cada temperatura.

La termostatzación se hace en un termostato de precisión tipo Colora previsto de un termómetro graduado a $2/100$ de grado. La doble medida de la temperatura permite verificar el equilibrio térmico en el momento de medir la altura de la columna líquida en el capilar. Al aumentar la temperatura, el heptano se dilata y por lo tanto asciende en el capilar hasta que, al alcanzarse el punto de fusión de la muestra, se produce una disminución del volumen y en consecuencia el líquido comienza a descender.

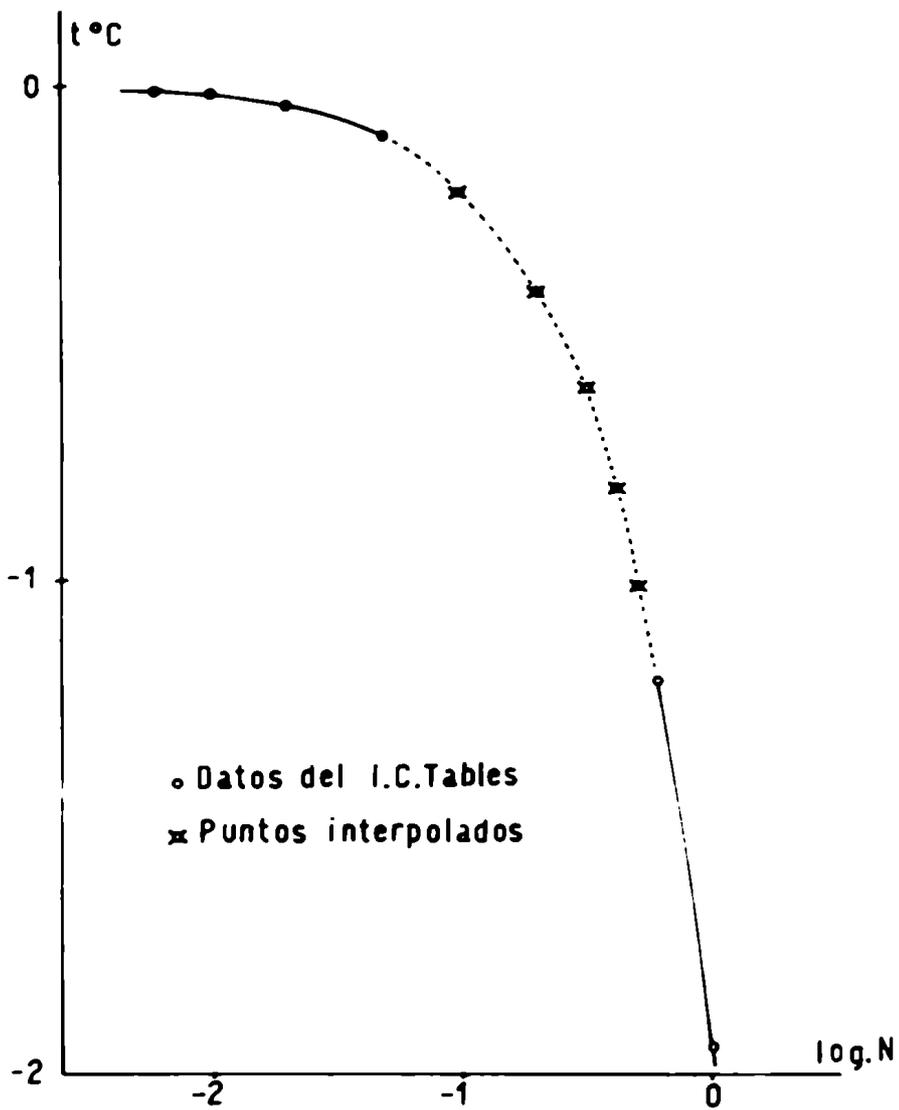
Con los datos de temperatura T y de altura de líquido en el capilar h , se pueden construir gráficos del tipo del Gráfico N° 12 y determinar así el punto de fusión de la muestra de hielo.

Se realizaron determinaciones de punto de fusión para varias muestras de hielo y los resultados correspondientes figuran en la Tabla N° XI .

La precisión con que se puede medir la temperatura con la termocupla es de $0,05$ °C.-

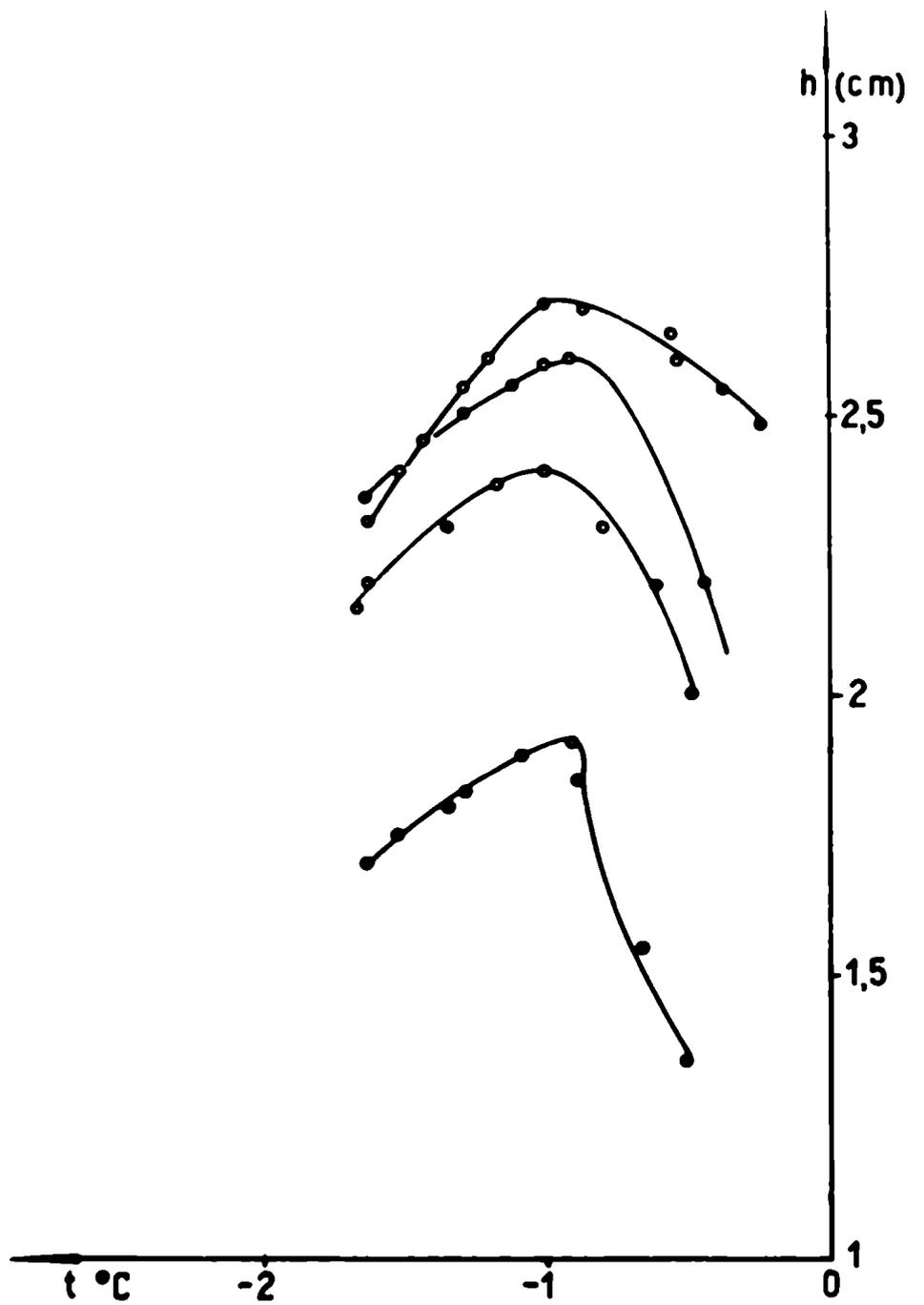


Termostato utilizado en las medidas de punto de fusión.-



- gráfico N° 11 -

Curva del líquido del NH_4OH



Método dilatométrico

- gráfico N° 12 -

Variación del volumen (altura en el capilar)
en función de la temperatura

Solución sólida $4,7 \cdot 10^{-1} \text{N}$ de NH_4OH

NH₄OH

Muestra	Concéntr. de la Soluc. Inic. (Norm.)	Concéntr. del Hielo (Normalidad)	Temperatura de Fusión leída °C	Temperatura de Fusión esperada °C
1	5,8 10 ⁻¹	7,7 10 ⁻⁴	1,31	1,20
2	4,7 10 ⁻¹	4,0 10 ⁻⁴	1,00	0,95
3	4,2 10 ⁻¹	2,3 10 ⁻⁴	0,84	0,85
4	3,8 10 ⁻¹	2,2 10 ⁻⁴	0,71	0,78
5	2,8 10 ⁻¹	1 10 ⁻⁵	0,47	0,54
6	2,6 10 ⁻¹	1 10 ⁻³	0,26	0,50
7	2,0 10 ⁻¹	2,7 10 ⁻³	0,62	0,50 y 0,40
8	1,7 10 ⁻¹	2,7 10 ⁻⁵	0,62	0,60 y 0,32
9	3,1 10 ⁻¹	1 10 ⁻⁵	0,12	0,05

TABLA Nº XI

La Tabla N° XI reúne los resultados experimentales de la determinación del punto de fusión de un conjunto de muestras de hielo.

En ella se consignan: la concentración de la solución de partida y de la muestra de hielo y además las temperaturas de congelación (temperatura esperada) y de fusión de ambas respectivamente.

Con estos datos se ha trazado el Gráfico N° 13 que pasaremos ahora a analizar.

En él se han representado, por un lado, la curva del líquido (logaritmo de la concentración inicial en función de la temperatura de congelación) y por otro, la posible curva del sólido, es decir, los valores de los logaritmos de las concentraciones del hielo crecido a partir de las soluciones respectivas, en función de sus temperaturas de fusión, deducidas de la curva del líquido. En la curva del sólido se han marcado, además, las temperaturas de fusión de las muestras de hielo, obtenida experimentalmente mediante el uso del dilatómetro.

Como puede comprobarse, en la zona concentrada (concentración inicial hasta $0,3N$), existe, para la curva del sólido, una concordancia aceptable entre los datos tomados de la curva de los puntos de congelación y los puntos de fusión experimentales, lo cual apoya la idea de la existencia de un equilibrio entre la solución y el sólido formado.

En la zona comprendida entre concentraciones iniciales desde $0,3N$ hasta $0,04N$ aproximadamente, existe en la curva del sólido, según se podía prever de los datos de segregación, una región con más de un punto de fusión correspondiente a cada concentración, en la cual se justificaría el hecho de que los puntos de fusión experimentales no coincidan necesariamente con los esperados.

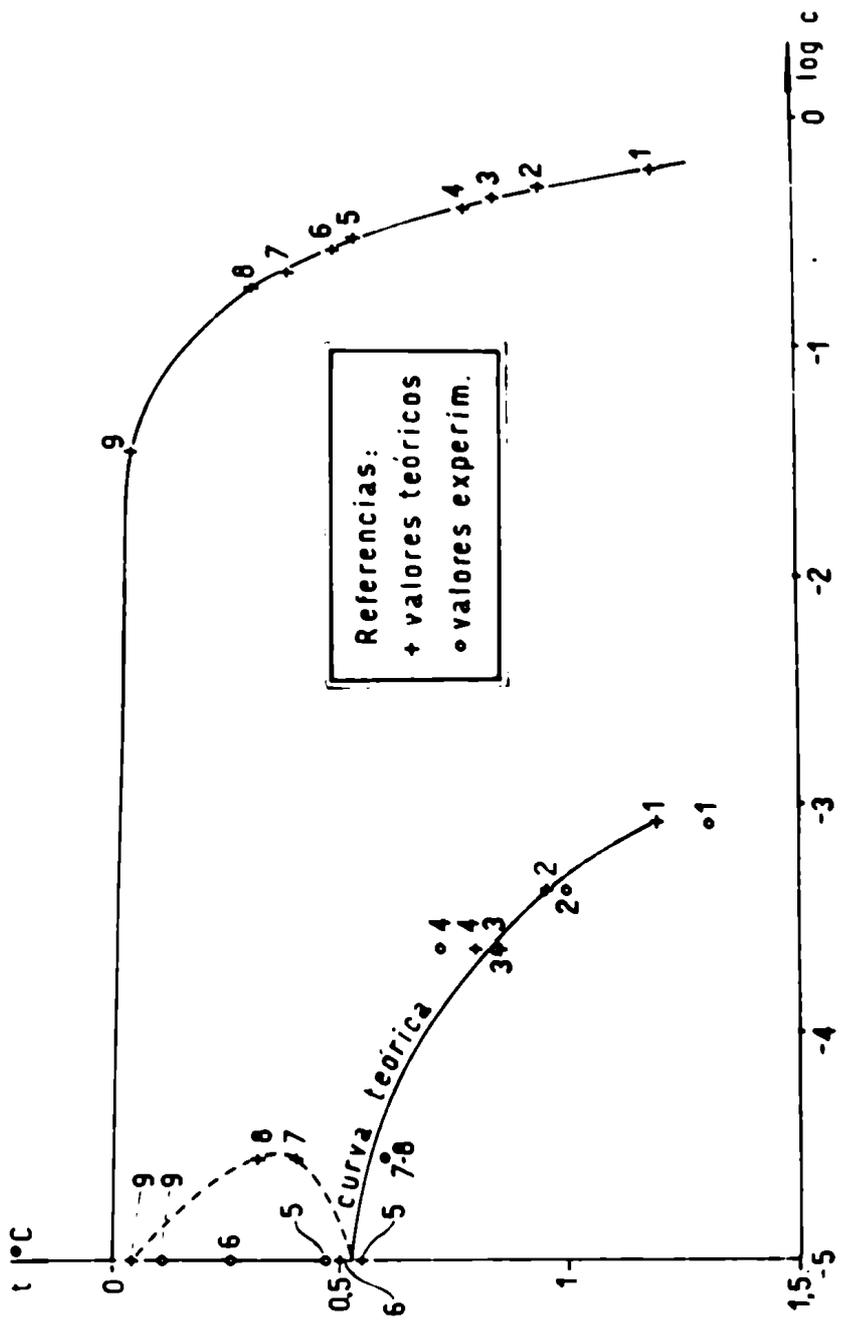
En efecto, supongamos que una muestra de hielo, cuya composición caiga en esta zona, es paulatinamente calentada. En principio y según muestra el gráfico, el punto de fusión de dicho sólido podría tener tres valores diferentes. Sin embargo, lo más razonable es pensar que el sólido fundirá a la temperatura más baja, que es punto donde por primera vez se encuentra la línea del sólido al ir aumentando T .

Esto es lo que parece suceder efectivamente, según se comprueba al analizar dos soluciones sólidas de composición $2,7 \cdot 10^{-5}N$ (experiencias 7 y 8), para las cuales el punto de fusión medido ($0,62^{\circ}C$) no coincide con los valores esperados según las soluciones de partida ($0,40^{\circ}C$ y $0,32^{\circ}C$ respecti-

vamente), pero parece repetir la temperatura más baja que es de $0,60^{\circ}\text{C}$.

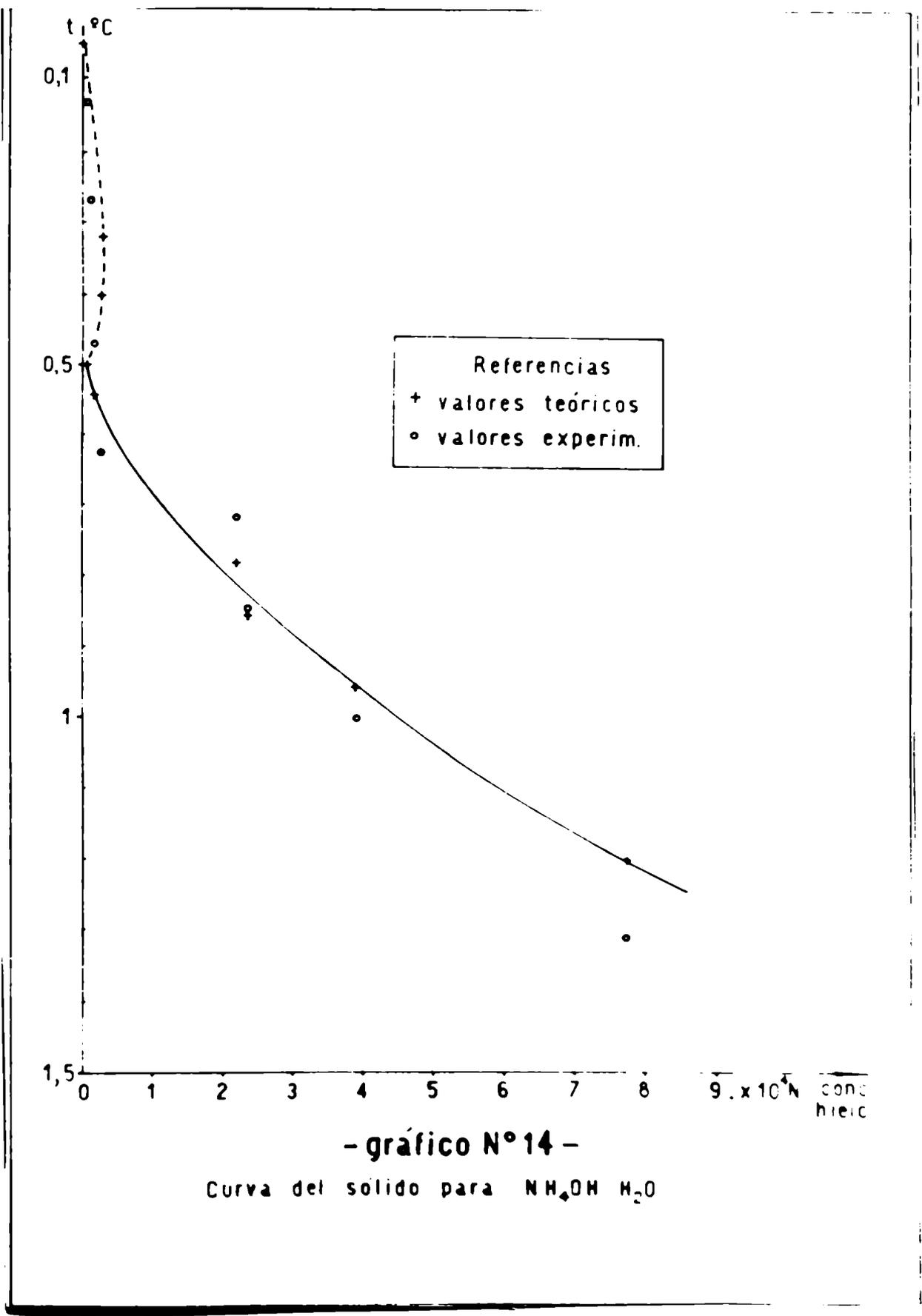
En la zona de más baja concentración (solución sólida de $1,5 \cdot 10^{-5}\text{N}$ aproximadamente), hay poca coincidencia entre los valores esperados y los medidos. Este resultado puede interpretarse de dos maneras. Una, sería admitir el hecho de que en esa zona el crecimiento no se hubiera realizado en condiciones de equilibrio. La otra alternativa sería suponer la existencia del equilibrio, justificando la poca coincidencia por el hecho de que la pendiente de la curva del sólido es muy pronunciada, lo que constituye un factor importante de error. Como además, los valores medidos dan temperaturas más altas que las esperadas, el sentido del error no corresponde al caso de la falta de equilibrio si se acepta que la misma se debería a la falta de difusión suficiente desde la capa superficial hacia el interior del sólido.

El Gráfico N° 14 representa la posible curva del sólido representando la concentración de las muestras de hielo y las correspondientes temperaturas de fusión obtenidas y teóricas.



-gráfico N°13-

Curva del sólido para $\text{HONH}_2\text{-H}_2\text{O}$



- gráfico N° 14 -

Curva del sólido para $NH_4OH \cdot H_2O$

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

1) Solubilidad de electrolitos en el hielo.

En el presente trabajo se ha podido comprobar que existe un número grande de electrolitos que se disuelven en el hielo y que el FmH_4 , que en un principio pareció ser un caso excepcional de solubilidad, tiene un comportamiento análogo al de una serie de otros compuestos que en mayor o menor proporción entran en la red cristalina del sólido.

Merece destacarse que esta idea no fué la que sostuvieron los autores que estudiaron el caso del FmH_4 .

En efecto, Zaromb y Brill (1956) afirman que el NH_3 no se disuelve en el hielo y aprovechan esta propiedad para utilizarlo en un ensayo en blanco, según se describió anteriormente.

Por otro lado, Labowitz y Westrum Jr. (1961), al aplicar el método de residuo húmedo, suponen que tanto el CLH_4 como el INH_4 no entran en el hielo, lo cual está en contra de las numerosas experiencias realizadas con estas sales.

Resulta conveniente señalar aquí que todas las experiencias realizadas por nosotros, parecen indicar claramente que la entrada no se puede atribuir a una oclusión en la superficie de separación entre cristales, sino que los iones del electrolito ocuparían una posición en la red cristalina, condicionada por los parámetros de ésta y el tamaño de los diversos iones.

En efecto, es evidente que la entrada no depende del número de cristales de hielo formados en la muestra, por lo menos hasta hielos constituidos por unas pocas decenas de cristales.

Por otro lado, el hecho de que nunca se registren resultados erráticos, indicaría que la entrada no es un proceso desordenado y al azar, sino que se trata de un fenómeno reproducible.-

2) Condiciones de equilibrio.

Como ya se ha observado, la disolución de los electrolitos no se realiza en forma errática, sino que se trata de un proceso ordenado y regido por leyes.

Las experiencias realizadas apoyan además la conclusión de que el crecimiento del hielo dotado con NH_4OH , a partir de las diversas soluciones, se realiza en condiciones de equilibrio.

Son varios los argumentos que pueden presentarse para confirmar

esta idea.

En primer lugar, la entrada de los electrolitos en el hielo no muestra estar sensiblemente influenciada por la velocidad de crecimiento para valores sorprendidos entre 2 y $20 \cdot 10^{-4}$ cm/seg, siempre que se destruya la capa concentrada que se forma en la interfase hielo-solución.

En segundo término, se ha podido comprobar que los puntos de fusión de hielos dotados con NH_4OH , son lo que deberían esperarse, suponiendo que dichos hielos se hubieran formado en equilibrio con la solución de partida, lo que ha permitido construir una curva para el sólido en el diagrama $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$.

Un tercer argumento importante es el hecho que cuando la base inicial es concentrada, los hielos crecen con concentraciones aparentemente inadecuadas al equilibrio, de tal modo que a lo largo de la muestra hay una variación notable de la composición, en el sentido de alcanzar la que corresponde a crecimientos sobre hielo puro.

Además merece mencionarse que, por lo menos para velocidades de crecimiento suficientemente bajas, puede justificarse teóricamente el hecho de que el sólido que se va formando pueda adquirir, por difusión, la concentración adecuada al equilibrio.

3) Influencia de la base.-

Se ha comprobado además que la entrada en el hielo se ve influenciada, a veces en forma muy pronunciada, por la concentración de la base sobre la cual se inicia el crecimiento.

Cuando la base inicial es hielo puro, los valores para el coeficiente de segregación son siempre mayores que para crecimientos sobre base propia o bases dotadas, previamente preparadas. Además, la muestra de hielo obtenida tiene entonces una concentración prácticamente uniforme a lo largo de hasta 8 cm.

En el caso del NH_4OH y para bases muy diluídas, la proporción de electrolito que entra en el sólido, es mayor, aunque la dependencia entre la concentración en el hielo y en la solución, es análoga al caso en que la base es hielo puro (ver gráfico N° 9).

Para concentraciones altas en la base inicial, ya se mencionó que los hielos formados tienen una concentración variable a lo largo de la muestra tendiente al valor que se obtiene con base de hielo puro.

Es indudable que la influencia de la concentración de la base sobre la segregación depende fundamentalmente del electrolito en estudio. En particular para el NH_4OH y el INa esta dependencia es muy marcada. En el caso del ClH la influencia parece menor y tratándose del FNH_4 los datos de segregación obtenidos por Jaccard y Levi (1961) con base de hielo puro, coinciden en forma satisfactoria con los valores de Zaromb y Brill (1956) que obtienen sus muestras sin preparar una base previa, dejando que el hielo se forme por enfriamiento de la solución de partida sobre agujas sembradas inicialmente.

El hecho que la concentración del hielo dependa de la base de partida, hace que los valores del coeficiente de segregación obtenidos para las diversas familias en crecimiento sobre base propia, no puedan compararse, en principio, con los obtenidos cuando la base de partida es hielo puro.

Si bien es cierto que los resultados son reproducibles e independientes de la velocidad de crecimiento, debemos concluir que no corresponden a condiciones de verdadero equilibrio entre la solución sólida y líquida.

Sin embargo, el caso del NH_4OH particularmente estudiado, indica que las curvas de los coeficientes de segregación en función del logaritmo de la concentración inicial, mantienen una forma análoga (para bases puras o propias), aunque desplazada con respecto a ambos ejes.

Por lo tanto, con las salvedades señaladas, los gráficos de segregación de las cuatro familias, pueden tomarse como demostrativos del comportamiento de cada electrolito en estudio.

Es interesante tratar de dar una explicación, por lo menos cualitativa, de las características que aparecen como comunes a la totalidad de las familias estudiadas.

4) Análisis de los resultados para familias ácido-base-sal.

Las curvas de los coeficientes de segregación para las cuatro familias estudiadas y para la del FNH_4 analizada por Jaccard y Levi en función de la concentración de la solución inicial, presentan llamativamente características comunes.

Aún cuando no se ha podido llegar a una interpretación general de las propiedades observadas, mencionamos a continuación los principales rasgos característicos que requieren explicación.

a) Los ácidos y bases presentan, en función de la concentración

inicial, un crecimiento pronunciado del coeficiente de segregación, mientras que las sales presentan un coeficiente que, en primera aproximación, puede considerarse constante y de valor mucho más bajo.

Es de observar, sin embargo, que en un rango de c_i más extendido hacia los valores bajos, la curva para $\overline{FNH_4}$ se une prácticamente a las del ácido y la base.

b) Aumentando suficientemente c_i , se llega a una cierta concentración crítica (aproximadamente 10^{-1} a 10^{-2} M) a partir de la cual el coeficiente de segregación de un ácido o de una base, comienza a caer muy rápidamente. En el caso del IH puede suponerse que no llega a alcanzarse esta concentración crítica. Por otro lado, la sal \overline{Li} presenta también esta característica.

Para discutir los rasgos señalados, fijaremos nuestra atención en la familia del $\overline{FNH_4}$ para la cual podemos suponer que los datos existentes corresponden al equilibrio termodinámico.

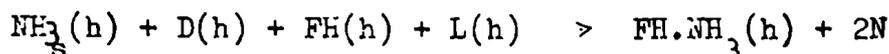
De las experiencias de conductividad, Steineman y Gränicher (1957) e Iribarne et al (1961), resulta indiscutible que tanto el FH como el NH_3 existen en el hielo en su casi totalidad como moléculas neutras.

Además se puede concluir que el $\overline{FNH_4}$ se halla totalmente hidrolizado en forma de moléculas de FH y NH_3 .

El mayor valor de S para el ácido y la base que para la sal, obliga entonces a introducir una nueva hipótesis sobre la entrada de los electrolitos en el hielo.

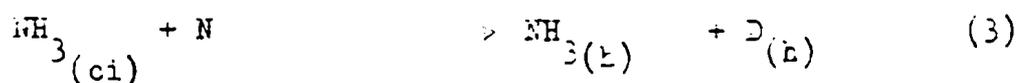
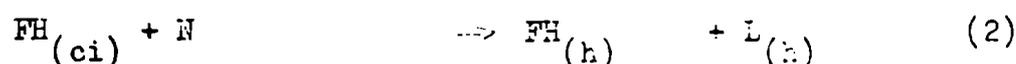
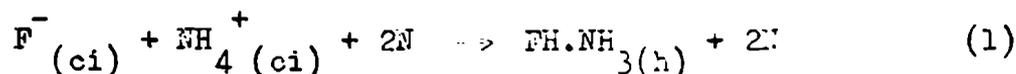
La necesidad de esta hipótesis quedará aclarada a posteriori de los cálculos que siguen. La misma consiste en su poner que el $\overline{FNH_4}$ entra en el hielo asociado en pares de moléculas $FH.NH_3$.

Se trata entonces de determinar el valor de la constante para el proceso:



para decidir hacia dónde está desplazado el equilibrio.

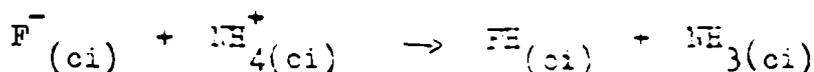
Para realizar el cálculo se puede imaginar el siguiente ciclo, y calcular el valor de la variación del potencial termodinámico (ΔG) asociado a cada proceso.



La expresión usada para el cálculo es la isoterma de Van't Hoff.

Como se supone que los procesos de entrada del electrolito en el hielo se realizan en condiciones de equilibrio, el ΔG asociado a los procesos (1), (2) y (3) es igual a cero.

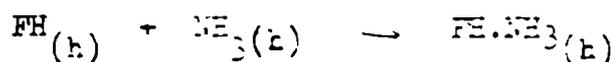
El proceso:



es la reacción de hidrólisis del F.NH_4 y el ΔG asociado al mismo es:

$$\Delta G_{\text{hid}} = -RT \ln K_{\text{hid}} - RT \ln \frac{\text{FH}(\text{ci}) \cdot \text{NH}_3(\text{ci})}{\text{F}^-(\text{ci}) \cdot \text{NH}_4^+(\text{ci})}$$

El proceso:



representa una hipotética mezcla de dos hielos para dar la solución sólida de F.NH_4 en el hielo, y el ΔG asociado es:

$$\Delta G_{\text{F.NH}_4} = -RT \ln K_{\text{F.NH}_4} + RT \ln \frac{\text{FH.NH}_3(\text{h})}{\text{FH}(\text{h}) \cdot \text{NH}_3(\text{h})}$$

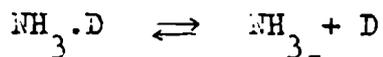
En este mismo proceso ocurrirá, además, la combinación de fallas L y D para dar nuevamente dos uniones normales. El ΔG correspondiente será:

$$\Delta G_{\text{LD}} = -RT \ln K_{\text{LD}} + RT \ln \frac{\text{N}^2}{\text{L}(\text{h}) \cdot \text{D}(\text{h})}$$

En este esquema se ha supuesto que:

a) Las fallas L están totalmente disociadas de las moléculas de FH.

b) Las fallas D están asociadas al NH_3 en esta forma:

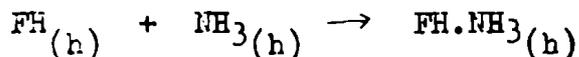


con una constante de equilibrio $K = 10^{-5}$ (Levi Lubart, en prensa).

c) Las fallas D no están asociadas al NH_3 en el complejo $\text{FH} \cdot \text{NH}_3$. Aunque esto puede no ser correcto, el error que se comete resulta poco importante para el cálculo.

Para realizar el cálculo se han tomado tres concentraciones distintas de la solución de partida. Dos de ellas se encuentran hacia la izquierda del valor máximo de S, es decir, en la región en que la concentración de NH_3 en el hielo es prácticamente constante; la tercera se halla situada después de la caída de los valores de S. (Ver Tabla N^o XII).

Los valores elevados de la K_{FNH_4} expresan la necesidad de suponer que el equilibrio:



está desplazado hacia la derecha para poder explicar así los datos experimentales.

En esta forma queda justificada la hipótesis formulada inicialmente.

La conclusión anterior podría, en principio, generalizarse a las otras familias.

Por ejemplo, un cálculo análogo realizado con la familia del CLNa, conduce a valores igualmente altos (del orden de 10^{17}) para el valor de K_{FNH_4} . Sin embargo en estos casos, como no se puede considerar que la entrada del electrolito en el hielo se realiza en condiciones de verdadero equilibrio, ya que el crecimiento se efectuó sobre base propia, no es aceptable el tratamiento que precede.

Es necesario señalar que si bien el esquema anterior explica la diferencia anormal de solubilidades entre el FNH_4 y el NH_3 , no da una explicación general de las relaciones de solubilidad, cosa que exigiría nuevas hipótesis, imposibles de comprobar con los datos existentes hasta el presente.

En efecto, consideremos el proceso de entrada del NH_3 en el hie-

lo en la zona de baja concentración de partida.

El valor de la relación $K_{\text{NH}_3} = \text{NH}_3(\text{h}) / \text{NH}_3(\text{ci})$; no puede ser una verdadera constante en el sentido de la ley de acción de masas puesto que los datos experimentales indican que depende de la concentración de la solución inicial.

Esto hace que la relativa constancia de K_{FNH_4} deba considerarse en principio como fortuita.

La característica común a ácidos y bases ya señalada y que consiste en el rápido aumento de la solubilidad con la concentración inicial a partir de un valor crítico de ésta, podría explicarse mencionando, a título de simple sugerencia, la posibilidad de suponer que a partir de cierta concentración, las moléculas comienzan a entrar asociadas en grupos de dos o más.

Las constantes de asociación favorecerían la entrada del electrolito, en la misma forma que la K_{FNH_4} discutida más arriba.

BIBLIOGRAFIA

- Deeroly J.C. y Jaccard C. Helvetica Physica Acta 30 468 (1957).
- Dinger J.E. y Gunn R. Terrestrial Magnetism and Atm. Elec. 51 477 (1946).
- Glasstone S. Termodinamica para químicos Aguilar Madrid 1955 pg. 400.
- Glasstone S. Tratado de Química Física Aguilar Madrid 1953 pg. 238.
- International Critical Tables Mc Graw - Hill Book Company Inc. New York and London 4 255 (1928).
- Iribarne J.V., Levi L., Pena R.G. y Norcini R. Journal de Chimie Physique 58 208 (1961).
- Jaccard C. y Levi L. Journal de Mathématiques et de Physique Appliquées (Zamp) 12 70 (1961).
- Labowitz L.C. y Westrum E.F. The Journal of Physical Chemistry 65 403 (1961).
- Lodge J.P., Baker M.L. y Bierrard J.M. The Journal of Chemical Physics 24 716 (1956).
- Reynolds S.E., Brook M. y Foulks Gourley M. Journal of Meteorology 14 426 (1957).
- Steinemann A. y Gränicher H. Helvetica Physica Acta 30 553 (1957).
- Wells A. F. Structural Inorganic Chemistry 2 nd ed. Oxford at the Clavendon Press (1950).
- Workman E.J. y Reynolds S.E. Physical Review 74 709 (1948), *ibid* 78 254 (1950).
- Zaromb S. y Brill R. Journal of Chemical Physics 24 895 (1956).

> *[Handwritten scribbles]*

[Handwritten signature]

I N D I C E

	Pg.
- Resumen.....	2
- Antecedentes.....	6
- Mecanismo de entrada del electrolito en el hielo.....	9
- Influencia de la velocidad de crecimiento y de la agitación.....	10
- Obtención de muestras de hielo.....	14
- Métodos de análisis.....	15
- Segregación de electrolitos en el hielo.....	20
- Entrada selectiva de iones.....	23
- Coeficientes de segregación para familias ácido-base-sal.....	26
- Influencia de la base.....	36
- El problema del equilibrio en el crecimiento del hielo.....	47
- Determinación de puntos de fusión. Método Experimental y Resultados..	50
- Discusión de los resultados.....	59
- Bibliografía.....	67
- Índice	68
