

Tesis de Posgrado

Estudio de soluciones acuosas de electrolitos en condiciones de alta temperatura por espectrofotometría UV-visible

Méndez De Leo, Lucila Paula

Tesis presentada para obtener el grado de 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:

Méndez De Leo, Lucila Paula. (). Estudio de soluciones acuosas de electrolitos en condiciones de alta temperatura por espectrofotometría UV-visible. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3628_MendezDeLeo.pdf

Cita tipo Chicago:

Méndez De Leo, Lucila Paula. "Estudio de soluciones acuosas de electrolitos en condiciones de alta temperatura por espectrofotometría UV-visible". Tesis de . Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. .
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3628_MendezDeLeo.pdf



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA, ANALÍTICA Y QUÍMICA
FÍSICA

ESTUDIO DE SOLUCIONES ACUOSAS DE ELECTROLITOS EN
CONDICIONES DE ALTA TEMPERATURA POR
ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VISIBLE

AUTORA: LUCILA PAULA MÉNDEZ DE LEO

DIRECTOR : ROBERTO FERNÁNDEZ PRINI

DIRECTOR ASISTENTE: HUGO BIANCHI

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TÍTULO DE DOCTOR DE LA
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

3628

a Diego

Resumen

El objetivo de este trabajo es el estudio del comportamiento de electrolitos en solución acuosa en condiciones de alta temperatura y presión. Existe muy poca información sobre el comportamiento de este tipo de sistemas en condiciones extremas. Para realizar el estudio se armó, a partir de partes modulares, un espectrofotómetro de doble haz al que se acopló una celda espectrofotométrica de flujo capaz de operar a alta temperatura y presión, diseñada y construida durante este proyecto. Este arreglo experimental se utilizó para estudiar dos equilibrios en soluciones de electrolitos de características muy diferentes. Por un lado se estudió el equilibrio ácido-base del 4-metilfenol hasta 175 °C. El 4-metilfenol es un compuesto que puede ser útil como indicador de pH en sistemas acuosos a altas temperaturas. Por otro lado se estudió la asociación iónica de cobre (II) y sulfato hasta 200 °C. Este sistema resulta de gran interés para la comprensión de las interacciones entre los iones en soluciones acuosas y de los iones con el solvente, en un amplio intervalo de temperatura. Se obtuvo información sobre las propiedades termodinámicas de estos dos sistemas, a partir de la cual fue posible inferir la diferente solvatación de reactivos y productos, así como, en el caso de la asociación de cobre (II) y sulfato, fue posible obtener información sobre la estructura de los pares iónicos que se forman.

Palabras clave: electrolitos, solución acuosa, agua, alta temperatura, alta presión, espectrofotometría UV-visible, asociación iónica, sulfato, cobre, equilibrio ácido base, 4-metilfenol, pares iónicos.

Abstract

The purpose of this work is to study the behaviour of electrolytes in aqueous solutions at high temperature and pressure. There is a general lack of information about their properties in extreme conditions. A double beam spectrophotometer provided with a high temperature and pressure flow cell, designed and built during this project, was mounted using modular components. This setup was used to study two equilibria in aqueous solutions of electrolytes with very different characteristics. One equilibrium was the acid-base equilibrium of 4-methylphenol up to 175 °C. The 4-methylphenol is a compound that may be useful as a pH indicator in aqueous solutions at high temperature. The other equilibrium studied was the ionic association of copper (II) and sulphate up to 200 °C. The characteristics of this equilibrium are very interesting in order to understand the interaction between ions and between ions and solvent molecules in aqueous solutions over a wide range of temperature.

Information about the thermodynamic properties of these two equilibria was obtained and used to infer the difference in solvation of reagents and products. For ionic association of copper (II) and sulphate it was also possible to obtain information about the structure of the ionic pairs formed.

Keywords: electrolytes, aqueous solution, water, high temperature, high pressure, UV-visible spectrophotometry, ionic association, copper, sulphate, 4-methylphenol, acid-base equilibrium, ion pair.

Quiero agradecer

- a Hugo y Roberto, por haber dirigido este trabajo. Por todo lo que aprendí en estos años. Gracias Hugo por haberme guiado en el difícil camino de los electrolitos a alta temperatura y por estar desde el principio y hasta el final siempre ayudando. Gracias por la paciencia. Gracias Roberto por estar siempre dispuesto a escuchar y discutir mis dudas.
- a todo el grupo de termodinámica, por la colaboración durante todo este tiempo.
- al grupo de química de CNEA.
- a Diego A. por la construcción de celda de alta presión.
- a Juan por las medidas de densidad de 4-metilfenol.
- a G. Hefter por permitir el uso de material aún no publicado.
- a Karin, Paula y Diana, por la ayuda. Por los buenos tiempos compartidos.
- a Jorge y Laura, por el tiempo compartido y la ayuda que me han dado.
- a Diego A., Carlos, Juan, Florencia, Elizabeth, Javier, Mariano y Esteban, por las charlas, té y cafés compartidos.
- a mis amigas y amigos de hockey.
- a los amigos, por las salidas de los fines de semana.

Agradezco especialmente

- a mis papás, por estar siempre, a Bar y Emi.
- a Diego, por todo.

Índice general

1. Introducción general	1
1.1. Soluciones de electrolitos .	3
1.1.1. Electrolitos fuertes	3
1.1.2. Electrolitos débiles	11
1.1.3. Consideraciones utilizadas en el presente trabajo .	12
1.2. Experimentación a alta temperatura y presión	13
1.2.1. Dificultades experimentales	13
1.2.2. Métodos experimentales	15
1.3. Objetivo del trabajo	20
2. Medidas experimentales	21
2.1. Descripción del equipo experimental . .	21
2.1.1. Parte óptica del espectrofotómetro	21
2.1.2. Celda de alta presión	24
2.2. Condiciones de medición	26
2.3. Adquisición de datos	28
2.4. Procesamiento de los datos	29
2.5. Control del equipo	30
2.6. Calibración del termómetro	30
2.7. Calibración del transductor de presión	32
3. Ionización del 4-metilfenol acuoso	35
3.1. Introducción .	35
3.2. Medidas experimentales	36
3.2.1. Preparación de las soluciones.	36
3.2.2. Condiciones experimentales	38

3.3. Análisis de datos	39
3.3.1. Equilibrios en solución. Equilibrio isoculombico	39
3.3.2. Dependencia en fuerza iónica	42
3.3.3. Análisis de los espectros	43
3.3.4. Procedimiento de cálculo .	47
3.3.5. Dependencia en temperatura, presión y fuerza iónica	52
3.4. Discusión	54
4. Asociación de cobre (II) y sulfato acuosos	61
4.1. Introducción .	61
4.1.1. Modelos de continuo. Asociación iónica.	61
4.1.2. Pares iónicos separados por solvente y pares iónicos en contacto.	65
4.1.3. Equilibrio en estudio	66
4.2. Medidas experimentales	67
4.2.1. Preparación de las soluciones	67
4.2.2. Condiciones experimentales	70
4.3. Análisis de datos	70
4.3.1. Equilibrios en solución	70
4.3.2. Influencia del medio iónico en los equilibrios en solución .	73
4.3.3. Cálculo de las concentraciones de las especies en solución	78
4.3.4. Análisis de los espectros	80
4.3.5. Influencia de la fuerza iónica . . .	85
4.3.6. Procedimiento de cálculo .	86
4.3.7. Dependencia en temperatura y presión	89
4.4. Discusión	90
4.4.1. Interpretación de los resultados. Modelo de Bjerrum .	90
4.4.2. Equilibrio multietapas	94
5. Conclusiones	109
A. Medidas experimentales. 4-metilfenol	113
B. Medidas experimentales. Cobre (II) - sulfato	129

Capítulo 1

Introducción general

El agua es el solvente más importante en la naturaleza y en los procesos industriales. Su comportamiento ha sido ampliamente estudiado debido a su importancia en procesos bioquímicos, geotérmicos y tecnológicos.

Las soluciones acuosas de electrolitos se emplean a alta temperatura en el control químico de intercambiadores de calor utilizados en la producción de energía y en procesos de las industrias petrolera y química. Resulta entonces de gran importancia el conocimiento de las propiedades termodinámicas y de transporte de las soluciones que intervienen en estos sistemas ya que este conocimiento se requiere para el diseño de nuevos procesos industriales [1].

Para comprender los procesos hidrotérmicos y geotérmicos, que ocurren en condiciones extremas de presión y temperatura, es necesario un modelado adecuado de los sistemas. Por ejemplo, el estudio de la termodinámica de ácidos orgánicos a altas temperaturas resulta muy importante para la comprensión de los procesos de formación de yacimientos petroleros.

Recientemente se están desarrollando métodos para reemplazar a los solventes orgánicos en procesos de síntesis orgánica por agua en condiciones de alta temperatura y presión [2], ya que los solventes orgánicos son muy contaminantes para el medio am-

biente. Además se están desarrollando procesos de destrucción de sustancias orgánicas en agua a alta temperatura, en condiciones que resultan muy seguras para el medio ambiente.

A pesar del detalle con el que las propiedades del agua y de las soluciones acuosas han sido estudiadas, se necesitan todavía grandes esfuerzos para comprender y modelar sistemas naturales sobre un amplio ámbito de temperatura y presión. Las dificultades se originan en la gran variación con la temperatura de las propiedades del agua, tales como la existencia de fuertes interacciones intermoleculares por medio de uniones puente de hidrógeno, su alta constante dieléctrica, su comportamiento de autoionización y su interacción específica con solutos cargados y no cargados. Un aumento en la temperatura provoca grandes cambios en la estructura del agua, y por lo tanto en las propiedades de sus soluciones. Las soluciones acuosas de electrolitos se ven especialmente afectadas por la disminución de la constante dieléctrica del agua, la disminución en la cantidad de uniones puente de hidrógeno, el aumento en el volumen de las capas de hidratación, el aumento en el grado de asociación iónica, y el aumento en el valor de la constante de autoprotólisis del agua, cambios que se observan cuando la temperatura aumenta.

Existe poca información sobre el comportamiento de distintos electrolitos en agua en condiciones de alta temperatura y presión. En particular resulta importante el estudio del comportamiento de ácidos y bases débiles. Por otro lado, existe muy poca información sobre sistemas acuosos en los que ocurre asociación iónica en forma apreciable, en particular sistemas de electrolitos 2:2. El proceso de formación de pares iónicos es de gran interés para la comprensión de la influencia de los cambios en las propiedades del solvente sobre las interacciones entre los iones.

En el presente trabajo se estudiaron el equilibrio ácido-base del 4-metilfenol en agua y el equilibrio de asociación iónica de cobre (II) y sulfato en medio acuoso en condiciones de alta temperatura y presión. Para ello se puso en operación un espectrofotómetro

modular, se diseñó y construyó una celda espectrofotométrica de flujo capaz de trabajar en condiciones de alta temperatura y presión y se la acopló al espectrofotómetro. En el capítulo 2 se describe el equipo experimental desarrollado, en el capítulo 3 se describe el estudio del comportamiento ácido-base del 4-metilfenol y en el capítulo 4 la asociación iónica de cobre (II) y sulfato acuosos.

1.1. Soluciones de electrolitos

1.1.1. Electrolitos fuertes

Un electrolito es una sustancia que se disocia en iones cuando se encuentra en solución. Los electrolitos fuertes son compuestos predominantemente iónicos, que interactúan con el solvente dando lugar a la formación de iones en solución.

La interacción coulombica entre los iones que se encuentran en la solución, interacción que es de largo alcance, hace que las soluciones de electrolitos muestren marcadas desviaciones de la idealidad aun a bajas concentraciones, por lo que su descripción no resulta en absoluto sencilla. Existen diferentes teorías que modelan la desviación de la idealidad de las soluciones de electrolitos.

Modelos de coeficientes de actividad

Modelo de Debye-Hückel

Debye y Hückel, en 1923, produjeron un espectacular avance en la comprensión del comportamiento de las soluciones de electrolitos y, en particular, de la distribución de cargas en soluciones diluidas. Supusieron que las soluciones de electrolitos fuertes pueden modelarse con un ion central inmerso en un medio continuo, el ion central está rodeado por una atmósfera iónica que en promedio tiene signo opuesto al ion central. El medio continuo tiene una constante dieléctrica igual a la del solvente. Los iones,

que se encuentran alrededor del ion central, contribuyen a la densidad de carga de la atmósfera iónica.

Para calcular la probabilidad de encontrar un ion i en un diferencial de volumen dV a una distancia r del ion central, Debye y Hückel supusieron que era válida la distribución de Poisson-Boltzmann, la que linealizaron para poder resolver analíticamente. Esta linealización es válida solamente cuando la energía potencial del ion i es pequeña respecto a la energía térmica del mismo.

La figura 1.1 muestra la dependencia de la densidad de carga en función de la distancia al ion central para un electrolito 1:1 de concentración $0,001 \text{ mol kg}^{-1}$ en agua a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ calculada con el formalismo de Debye-Hückel [3], tomando la distancia de mayor acercamiento de los iones $a = 0,3 \text{ nm}$. Se observa que a medida que la distancia al ion central aumenta, la densidad de carga disminuye de manera exponencial.

A partir de este modelo, Debye y Hückel llegaron a la tan conocida expresión del coeficiente de actividad iónico medio de un electrolito MX en solución:

$$\ln \gamma_{\pm}^{\text{DH}}(\text{MX}) = -A_{\phi} |z_{\text{M}} z_{\text{X}}| \frac{I_c^{1/2}}{1 + \kappa a} \quad (1.1)$$

donde la fuerza iónica, en escala molaridad, esta dada por

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (1.2)$$

z_i es la carga del ion i y c_i su molaridad en solución, a es la distancia de máxima aproximación entre iones, κ la inversa del radio de la nube iónica y esta dado por

$$\kappa = \left[\frac{\sum c_i z_i^2 e^2}{\epsilon \epsilon_0 k T} \right]^{1/2} = \left[\frac{2e^2}{\epsilon \epsilon_0 k T} \right]^{1/2} I_c^{1/2} \quad (1.3)$$

donde T representa la temperatura, e es la carga del electrón, k la constante de Boltzmann, ϵ la constante dieléctrica del medio y ϵ_0 la permitividad del vacío. Por otra parte el coeficiente A_{ϕ} esta dado por

$$A_{\phi} = (2\pi N_0 \rho_w)^{1/2} \left(\frac{e^2}{4\pi \epsilon \epsilon_0 k T} \right)^{3/2} \quad (1.4)$$

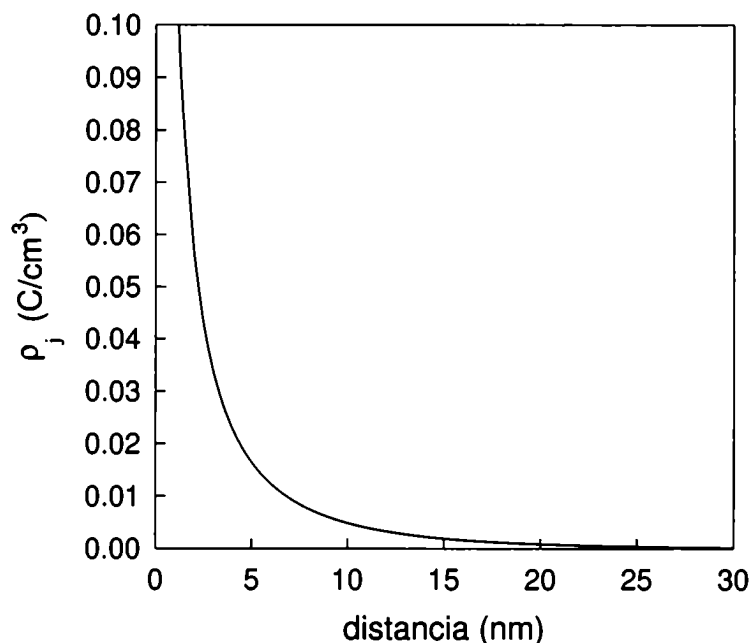


Figura 1.1: Densidad de carga en función de la distancia al ion central calculado de acuerdo al formalismo de Debye-Hückel para un electrolito 1:1 de concentración $0,001 \text{ mol kg}^{-1}$ en agua a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

donde ρ_w es la densidad del agua y N_0 el número de Avogadro.

Esta expresión sirve para modelar adecuadamente el comportamiento de soluciones de electrolitos 1:1 a temperatura ambiente hasta concentraciones 0.01 mol kg^{-1} ya que considera únicamente las interacciones coulombicas entre los iones despreciando las interacciones específicas entre ellos. Cabe recordar que además linealiza la distribución de Boltzmann, por lo que supone que las interacciones entre los iones son menores que su energía térmica.

Existen otros modelos que son extensiones al modelo de Debye-Hückel, donde se incluyen parámetros ajustables que extienden el intervalo de validez de las ecuaciones a concentraciones mayores, como la ley extendida de Debye-Hückel o el modelo de Guggenheim [4].

Aproximaciones de la ecuación integral

Otra forma utilizada para modelar las soluciones de electrolitos es por medio de la mecánica estadística, modelando la función de distribución radial $g_{ij}(r)$. La función de correlación de pares (g_{ij}) representa la probabilidad de encontrar una partícula i en una dada posición respecto a otra partícula j . En líquidos, tomando el modelo primitivo, es decir suponiendo que el solvente es un continuo, la función de correlación entre los iones tiene simetría esférica por lo que depende solamente de la distancia entre partículas y se la llama *función de distribución radial*, $g_{ij}(r)$. Esta magnitud se puede relacionar directamente con magnitudes termodinámicas y por otra parte se puede medir experimentalmente.

Las aproximaciones de la ecuación integral se basan, principalmente, en la ecuación de Ornstein-Zernicke [5, 6],

$$h_{ij}(r) = c_{ij}(r) + \sum_k \rho_k \int c_{ik}(r') [g_{jk}(r - r') - 1] dr' \quad (1.5)$$

que relaciona la función de correlación directa $c_{ij}(r)$ con la función de correlación total $h_{ij}(r)$. La función de correlación total esta definida por

$$h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1 \quad (1.6)$$

y mide el efecto total que tiene la partícula i sobre la j a la distancia r .

La ecuación 1.5 muestra que la correlación total entre las moléculas i y j se puede separar en dos contribuciones, un efecto directo de i sobre j dado por $c_{ij}(r)$ y un efecto indirecto en que la molécula i influye sobre la k , que a su vez influye sobre la j . Este efecto indirecto es la suma de todas las contribuciones de las demás moléculas, promediada sobre el volumen del sistema y viene expresado por el segundo término de la ecuación 1.5.

Para resolver la ecuación de Ornstein-Zernicke se utilizan distintas aproximaciones.

Aproximación de cadena hiper-reticulada

La formulación de esta clausura fue obtenida por Allnatt [7], y las soluciones por Carley, Rasaiah y Friedman, Rasaiah y Larsen [8, 9, 10, 11, 12, 13]. La aproximación de la cadena hiper-reticulada (*Hypernetted-chain*, HNC) define

$$c_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1 - \ln g_{ij}(r) - \beta u_{ij}(r) \quad (1.7)$$

Esta condición de clausura es especialmente buena para describir electrolitos a 25 °C. Los resultados obtenidos para las funciones de distribución radial concuerdan bien con los cálculos de simulación con Monte Carlo [8, 14, 15]. Sin embargo, la solución utilizando esta condición de clausura es numérica y relativamente compleja.

Aproximación esférica media

La aproximación esférica media [16, 17, 18] (*Mean Spherical Approximation*, MSA) supone que

$$c_{ij}(r) = -\beta u_{ij}(r) \quad (1.8)$$

Es una versión linealizada de la aproximación de bajo orden de c_{ij} que hace HNC ya que implica que

$$g_{ij}(r) - 1 = \ln g_{ij}(r)$$

condición que se cumple desarrollando $\ln g_{ij}(r)$ en serie de Taylor alrededor de uno, y despreciando los términos de mayor orden, es decir, *linealizando* la función de correlación directa entre iones. Esta aproximación tiene la gran ventaja de poseer una solución analítica relativamente simple de obtener.

La naturaleza linealizada de MSA hace que no describa del todo correctamente la estructura de las soluciones de electrolitos. Los valores de los coeficientes de actividad que se calculan son buenos para soluciones concentradas pero tienen mayores errores para soluciones diluidas. Por tratarse de una teoría linealizada falla cuando las interacciones entre los iones son mayores a su energía térmica, al igual que la teoría de Debye-Hückel.

Existen varias formas de calcular el coeficiente osmótico a partir de las funciones de correlación aproximadas. Como MSA y HNC son aproximaciones, no todas las rutas de cálculo de las propiedades termodinámicas terminan en el mismo resultado. Sólo la expresión del coeficiente osmótico obtenido a partir de la energía es satisfactoria [14, 15, 17].

Modelo de interacciones específicas

El formalismo de Pitzer o modelo de interacciones específicas es capaz de representar las propiedades termodinámicas en exceso de soluciones de electrolitos bastante concentradas. Supone que las expresiones deducidas por Debye y Hückel son correctas para el límite de soluciones diluidas y agrega términos de interacción específica entre los iones [6, 19].

Expresa la energía libre de Helmholtz en exceso como una función de la fuerza iónica más una serie de potencias de las concentraciones de los solutos en solución:

$$A^{ex}/VkT = -\frac{\kappa^3}{12\pi} + \sum_i \sum_j c_i c_j B_{ij}(\kappa) + \sum_i \sum_j \sum_k c_i c_j c_k C_{ijk}(\kappa) + \dots \quad (1.9)$$

donde c_i representa la concentración molar de i en solución, κ es la inversa del radio de la nube iónica de Debye-Hückel, definida en la ecuación 1.3 y las cantidades $B_{ij}(\kappa)$ y $C_{ijk}(\kappa)$ surgen de las interacciones soluto-soluto binarias, terciarias etc. en presencia del solvente, sin considerar las interacciones coulombicas entre los iones, que están contempladas en el primer término de la ecuación 1.9.

A partir de esta expresión, Pitzer llegó a la siguiente forma para la energía libre de Gibbs en exceso:

$$G^{ex}/w_w RT = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \mu_{ijk} + \dots \quad (1.10)$$

donde w_w es la masa de agua en kilogramos, m_i representa la molalidad de las especies en solución, $f(I)$ es una función de la fuerza iónica en escala molal, es decir $[I = 1/2 \sum m_i z_i^2]$, λ_{ij} representa las interacciones de corto alcance en presencia de solvente

entre la especie i y la j y, análogamente, μ_{ijk} representa las interacciones entre tres partículas en presencia de solvente. El primer término en la ecuación 1.10 depende de la fuerza iónica únicamente e incluye la ley límite de Debye-Hückel.

A partir de esta expresión, Pitzer obtuvo la siguiente expresión para el logaritmo del coeficiente de actividad iónico medio del electrolito $M_{\nu_M} X_{\nu_X}$ en una mezcla:

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_{\pm}(MX) = & |z_M z_X| F + (\nu_M/\nu) \sum_a m_a [2 B_{Ma} + Z C_{Ma} + 2(\nu_X/\nu_M) \Phi_{Xa}] \\
& + (\nu_X/\nu) \sum_c m_c [2 B_{cX} + Z C_{cX} + 2(\nu_M/\nu_X) \Phi_{Mc}] \\
& + \sum_c \sum_a m_c m_a \nu^{-1} [2\nu_M z_M C_{ca} + \nu_M \psi_{Mca} + \nu_X \psi_{caX}] \\
& + \sum_c \sum_{c < c'} m_c m_{c'} (\nu_X/\nu) \psi_{cc'X} + \sum_a \sum_{a < a'} m_a m_{a'} (\nu_M/\nu) \psi_{aa'M} \\
& + 2 \sum_n m_n (\nu_M \lambda_{nM} + \nu_X \lambda_{nX}) / \nu
\end{aligned} \tag{1.11}$$

donde las sumas son sobre los cationes presentes en solución c, c' , sobre los aniones a, a' y sobre las especies neutras n , con $[\nu = \nu_M + \nu_X]$, $[Z = \sum_i m_i |z_i|]$. Surgen combinaciones de λ y μ definidas según:

$$B_{MX} = \lambda_{MX} + (\nu_M/2\nu_X) \lambda_{MM} + (\nu_X/2\nu_M) \lambda_{XX} \tag{1.12}$$

$$C_{MX} = (3/2)(\nu_{MMX}/z_M + \nu_{MXX}/|z_X|) \tag{1.13}$$

$$\Phi_{cc'} = \lambda_{cc'} - (z_{c'}/2z_c) \lambda_{cc} - (z_c/2z_{c'}) \lambda_{c'c'} \tag{1.14}$$

$$\psi_{cc'a} = 6\mu_{cc'a} - (3z_{c'}/z_c) \mu_{cca} - (3z_c/z_{c'}) \mu_{c'c'a} \tag{1.15}$$

La expresión de la cantidad F incluye el término de Debye-Hückel y otros términos, de acuerdo a:

$$F = f^\gamma + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + \sum_c \sum_{c < c'} m_c m_{c'} \Phi_{cc'} + \sum_a \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \Phi_{aa'} \tag{1.16}$$

$$f^\gamma = -\frac{A_\phi}{3} \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \tag{1.17}$$

donde b es un parámetro que vale $1,2 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ [19] y B'_{MX} es la derivada en fuerza iónica de B_{MX} .

La dependencia en fuerza iónica de B_{MX} es:

$$B_{\text{MX}} = \beta_{\text{MX}}^{(0)} + \beta_{\text{MX}}^{(1)} g(\alpha_1 I^{1/2}) \quad (1.18)$$

con

$$g(x) = \frac{2[1 - (1+x)e^{-x}]}{x^2} \quad (1.19)$$

donde α_1 vale $2,0 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ para sales 1-1, 2-1 y 3-1 y los parámetros $\beta_{\text{MX}}^{(0)}$ y $\beta_{\text{MX}}^{(1)}$ son específicos de cada sal MX y son obtenidos mediante el ajuste de valores experimentales.

Pitzer probó la eficacia con que diferentes funciones ajustaban los coeficientes osmóticos de varias sales medidos experimentalmente a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para elegir la dependencia con la fuerza iónica de la cantidad f^γ en la ecuación 1.10 y del coeficiente B_{MX} en la ecuación 1.18 [19].

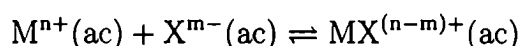
La ecuación 1.11 es válida en un amplio intervalo de concentraciones, hasta soluciones de fuerza iónica 6 molal.

Asociación iónica

Existe evidencia experimental clara de la existencia del proceso de asociación iónica en soluciones acuosas de electrolitos. Esto ocurre cuando la energía de interacción culómbica entre los iones es alta con respecto a su energía térmica, es decir, para electrolitos de varias cargas, solventes de baja constante dieléctrica, o en agua a alta temperatura, condición en la que su constante dieléctrica disminuye apreciablemente dando como resultado que la energía de interacción culómbica entre los iones aumente con respecto a su energía térmica. En esas condiciones la alta interacción culómbica entre los iones da lugar a la formación de una nueva entidad en la solución, el par iónico.

El modelado de esta fuerte interacción culómbica entre los iones ha sido enfocado de dos maneras diferentes. Por un lado su efecto ha sido agregado al coeficiente de actividad de los iones, es así como el modelo de Pitzer considera el efecto de esta fuerte interacción culómbica entre los iones como parte de los coeficientes de interacción específica. Por su parte la aproximación de HNC, al no linealizar el potencial de interacción entre iones, directamente predice una gran densidad de carga contraria a la del ion central en las cercanías del mismo, sin necesidad de agregar explícitamente el fenómeno de asociación iónica.

El otro enfoque para este fenómeno considera la asociación iónica como un equilibrio, es decir que postula el siguiente equilibrio entre los iones:



cuya constante de equilibrio puede ser definida por:

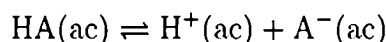
$$K = \frac{a_{M^{n+}} a_{X^{m-}}}{a_{MX^{(n-m)+}}} \quad (1.20)$$

Existen modelos, como el de Bjerrum o el de Fuoss, que permiten calcular el valor de la constante de este equilibrio de asociación iónica. Resulta importante destacar que este equilibrio *no* es un equilibrio químico típico, ya que el par iónico no es un compuesto distinto a los iones M^{n+} y X^{m-} , sino que se trata de dos iones que interactúan fuertemente dando lugar a un exceso de carga opuesta mayor a la calculada con las teorías linealizadas, lo que se ve identificado con la formación de una nueva entidad en solución, el par iónico. Este tema se ampliará en el capítulo 4.

1.1.2. Electrolitos débiles

Existe un gran número de electrolitos acuosos débiles que son de interés práctico a alta temperatura, como por ejemplo los ácidos y bases orgánicas, tal como fue señalado anteriormente. Se trata de compuestos que por medio de la ruptura de enlaces covalentes dan lugar a la formación de iones. Para el caso de ácidos débiles se plantea el

siguiente equilibrio químico entre las especies:



La condición de equilibrio para este proceso está dada por las fuerzas de unión intramoleculares, por lo que pueden existir ácidos que se disocian en agua casi totalmente para cualquier condición de temperatura y presión, como el ácido clorhídrico; o ácidos que se disocian muy poco, como el ácido cianhídrico.

Para los electrolitos débiles es necesario plantear su disociación en términos de un equilibrio químico típico cuya constante de asociación, en el caso de un ácido débil, será:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = \frac{m_{\text{A}^-} m_{\text{H}^+} \gamma_{\pm}^2(\text{HA})}{m_{\text{HA}} \gamma(\text{HA})} \quad (1.21)$$

donde a_i representa la actividad de la especie i en solución, m_i su molalidad, $\gamma_{\pm}(\text{HA})$ es el coeficiente de actividad iónico medio de los iones libres H^+ y A^- , $\gamma(\text{HA})$ es el coeficiente de actividad del ácido HA, y su valor será cercano a uno por ser HA una especie neutra.

1.1.3. Consideraciones utilizadas en el presente trabajo

En este trabajo se estudiaron dos equilibrios en solución acuosa. Uno corresponde a un electrolito débil, el equilibrio de disociación ácido-base del 4-metilfenol, y el otro corresponde al equilibrio de formación del par iónico de cobre (II) y sulfato. En este último caso se utilizó el enfoque que considera la existencia de un equilibrio entre los iones y el par iónico.

La elección del modelo utilizado para los coeficientes de actividad de los iones libres en solución es muy importante ya que el valor de la constante de equilibrio de la reacción en estudio, a partir de la cual se obtendrán los valores de las funciones termodinámicas, depende del modelo elegido. Es importante entonces, que el modelo sea válido para las fuerzas iónicas de las soluciones estudiadas.

En este trabajo se utilizó el formalismo de Pitzer para modelar los coeficientes de actividad de los *iones libres* presentes en las soluciones y se supuso que el coeficiente de actividad de las especies neutras valía uno.

La fuerza iónica de las soluciones preparadas no superó el valor $0,15 \text{ mol kg}^{-1}$, por lo que en el formalismo de Pitzer se consideraron únicamente los términos de interacción específica correspondientes a interacciones entre dos iones. Además, se supuso que el coeficiente de interacción específico $B_{M,X}$ no dependía de la fuerza iónica de la solución, y se tomó como un parámetro en el ajuste de las medidas experimentales.

1.2. Experimentación a alta temperatura y presión

A pesar de la importancia de los valores de las propiedades termodinámicas a alta temperatura para muchas aplicaciones, existe relativamente poca información en comparación con la cantidad de datos que hay sobre las propiedades a temperatura ambiente. Esto se debe a las dificultades que acompañan los experimentos en condiciones extremas.

1.2.1. Dificultades experimentales

La experimentación a alta temperatura y presión requiere de equipamiento diseñado especialmente. La elección de los materiales con los que se construyen las celdas es importante ya que éstos deben cumplir ciertos requisitos indispensables para el buen funcionamiento del experimento. Deben poder soportar, no solo altas temperaturas sino también altas presiones, ya que para trabajar con soluciones líquidas, la presión del experimento debe ser mayor a la presión de vapor del agua a esa temperatura. Para $200 \text{ }^\circ\text{C}$, entonces, la presión del experimento debe ser mayor a $1,6 \text{ MPa}$, a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ mayor a $8,5 \text{ MPa}$, y a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ mayor a $16,5 \text{ MPa}$. La realización de experimentos en condiciones de alta presión implica diseños especiales de las celdas que contienen las

soluciones.

Es necesario tener en cuenta que los materiales de las celdas deben ser inertes en las condiciones de medición. En general se utilizan metales y aleaciones que suelen ser estables sólo en algunos intervalos de presión y temperatura, que dependen de la naturaleza de las soluciones a medir, como su pH o su fuerza iónica. Además, estos materiales pueden ser atacados por el oxígeno disuelto en las soluciones que es muy reactivo a alta temperatura. Por otro lado el oxígeno también puede oxidar los solutos en estudio, razón por la que resulta importante eliminarlo de las soluciones antes de realizar los experimentos.

La contaminación de las soluciones en estudio con los productos de corrosión de la celda es otro problema que puede surgir. Los sistemas de flujo, en los que la solución en estudio se hace circular a través del sistema de medida, reducen este problema. No obstante, el empleo de esta metodología hace que resulte aún más complicado mantener la temperatura del sistema constante. Se debe agregar un sistema precalentador para que la solución entre en la celda ya con la temperatura adecuada, y la solución debe permanecer en la celda un cierto tiempo antes de las medidas para asegurar la homogeneidad del sistema.

Por otro lado, en el estudio de sistemas en condiciones extremas el cálculo de las concentraciones de las especies en solución resulta complicado. A altas temperaturas puede ocurrir la descomposición de algunos solutos orgánicos, la solubilidad de algunas sales disminuye, ocurriendo la precipitación de las mismas y ocurren reacciones de asociación iónica entre electrolitos que se hallan completamente disociados a temperatura ambiente, y que deben ser tenidos en cuenta en el cálculo de las concentraciones de las especies en solución. Como existe poca información termodinámica a alta temperatura, resulta muy difícil predecir las especies que estarán presentes en solución.

También es dificultoso fijar la fuerza iónica de la solución de electrolitos ya que no existen muchos compuestos iónicos que no formen complejos o se hidrolicen a alta

temperatura. Se puede utilizar cloruro de sodio que puede ser considerado como electrolito fuerte hasta 300 °C [20]. Sin embargo el anión cloruro puede formar complejos con metales de transición y suele atacar los materiales con que están construidas las celdas de medición, disolviéndolas. El trifluorometanosulfonato de sodio (NaCF_3SO_3) es un electrolito fuerte y estable hasta 295 °C [21] y parece ser una mejor opción. Otro posible compuesto para fijar la fuerza iónica es el perclorato de sodio, que ha probado ser estable e inerte hasta 250 °C.

1.2.2. Métodos experimentales

Existen diferentes métodos experimentales para estudiar los equilibrios en soluciones de electrolitos a alta temperatura. Las técnicas más usualmente utilizadas en condiciones ambientes son la conductimétrica y la potenciométrica, las que se pueden emplear también a altas temperaturas. Es posible también estudiar equilibrios a alta temperatura por medio de espectroscopía, que puede ser vibracional (Raman) o electrónica (UV-visible). Existen también otros métodos menos directos, como la medición de solubilidades, la medición de capacidades caloríficas o de entalpías de dilución. Se describirán resumidamente los métodos más usualmente utilizados: conductimetría y potencimetría y el utilizado en el presente trabajo: espectrofotometría UV-visible.

Una manera de determinar constantes de ionización o asociación iónica es por medio de la medición de la conductividad de la solución [19, 22, 23]. La conductividad de una solución está relacionada con la cantidad de iones presentes en la misma, y esto se puede relacionar de forma directa con la constante de equilibrio de ionización o asociación iónica. Midiendo la conductividad de soluciones diluidas e interpretando los valores medidos por medio de un modelo adecuado, que puede ser la teoría de Onsager, de Fuoss-Hsia o de Sheldovsky [24, 25, 26, 27], dependiendo del equilibrio en estudio, es posible obtener los valores de las constantes de ionización, así como los valores de conductividad a dilución infinita (Λ^∞).

Los dispositivos experimentales desarrollados para medir conductividad a alta temperatura y presión suelen ser complejos. En general se utilizan métodos de corriente alterna [28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36], en los que una pequeña diferencia de potencial alterna es aplicada y se mide la impedancia de la solución en función de la frecuencia del potencial alterno. Uno de los mayores problemas de estos sistemas está relacionado con las dificultades que surgen durante las mediciones con puentes de corriente alterna en sistemas que tienen geometrías complejas, generadas por las partes metálicas de las celdas de medición. Existen también desarrollos de celdas de corriente continua [37] que evitan estos problemas. En estos sistemas, se aplica un pulso de corriente a la solución, y se mide la diferencia de potencial generada. Esta diferencia de potencial se relaciona con la resistencia, y por lo tanto con la conductividad de la solución. En las celdas de corriente continua se necesita que los electrodos de medida sean reversibles a alguno de los iones de la solución para evitar su polarización. Por otro lado, en estas celdas, la contaminación de los electrodos trae problemas en las mediciones ya que varía su potencial.

En los sistemas de medición de conductividad los electrodos deben estar en contacto físico con la solución por lo tanto pueden contaminarse o solubilizarse a alta temperatura. Además la unión eléctrica entre los electrodos y el circuito eléctrico debe ser hermética y a la vez estar aislada del material metálico de la celda. El uso de teflón como sello para cerrar la celda y material aislante a la vez se ve limitado a experimentos a temperaturas menores a 300 °C ya que por encima de esta temperatura éste material pierde sus propiedades mecánicas y se deforma plásticamente. Para temperaturas mayores a 300 °C se han utilizado sellos aislantes de zirconia, cerámicos o zafiro.

Las medidas de conductividad son muy sensibles a los cambios de temperatura de la solución, ya que la propiedad medida es una propiedad dinámica, de transporte, y depende fuertemente de la viscosidad de la solución. Por esta razón, es necesario tener especial cuidado en la regulación de la temperatura en los experimentos de conducti-

vidad.

Las teorías de Onsager, de Fuoss-Hsia y de Sheldovsky [24, 25, 26, 27], que relacionan la conductividad de la solución con su concentración iónica, son válidas solamente cuando la fuerza iónica es baja. Por lo tanto la concentración máxima de electrolitos en los experimentos de conductividad llega a 10^{-1} mol kg^{-1} . Por otro lado, la concentración mínima de especies iónicas en solución necesaria en los experimentos suele ser mayor a 10^{-5} mol kg^{-1} ya que debido a su autoprotólisis, el agua tiene una conductividad que debe ser considerada en las mediciones, fijando entonces el límite mínimo concentración de iones en solución que pueden ser detectados por medio de esta técnica.

Existen varios trabajos en los que se estudió asociación iónica en condiciones de alta temperatura desde 1950 hasta el presente. Fogo *et al.* y Frank [28, 29, 30, 31] midieron constantes de asociación de haluros de metales alcalinos en condiciones supercríticas. A partir de 1960 Marshall, Quist y otros [32, 33, 34, 35] estudiaron la conductividad de varios electrolitos acuosos entre 400 y 800 °C, y hasta 400 MPa de presión. Más recientemente, Zimmerman *et al.* [36] realizaron experimentos utilizando concentraciones de electrolitos tan diluidas como $2 \cdot 10^{-7}$ mol kg^{-1} , informando una precisión del 1 % en sus mediciones. Esto supone una gran ventaja al extrapolar el valor de la constante de equilibrio a dilución infinita.

Otro método utilizado para estudiar equilibrios de ionización a alta temperatura es el uso de celdas electroquímicas para medir la acidez de las soluciones. Sirve especialmente para el estudio de equilibrios ácido-base, o equilibrios que involucren protones u oxhidrilos. Muchos de los electrodos comúnmente utilizados a temperatura ambiente no sirven a altas temperaturas. El electrodo de vidrio solo puede ser utilizado hasta 150 °C mientras que el de calomel sirve hasta 70 °C. Se utilizan entonces, celdas de concentración de hidrógeno con electrodos de platino, desarrolladas alrededor de 1970 por el laboratorio de Oak Ridge [38]. Esta técnica permite cambiar la fuerza iónica del medio por agregado de un electrolito inerte, haciendo posible el estudio en fuerza iónica

de los equilibrios y la consecuente extrapolación a dilución infinita. Varios equilibrios han sido estudiados por medio de este método, incluyendo la autoionización del agua en diferentes medios iónicos [21, 39, 40, 41, 42], así como equilibrios de ionización de diferentes ácidos o bases [43, 44, 45]. En general se utilizó cloruro de sodio para fijar la fuerza iónica del medio, aunque en algunos trabajos más recientes se utilizó trifluorometanosulfonato de sodio. Para la interpretación de las mediciones realizadas mediante este método experimental es necesario estimar el potencial de unión líquida. Con este fin se suele utilizar la ecuación de Henderson, utilizando los valores de conductividad a dilución infinita, que se obtienen por medio de experimentos de conductividad. Es decir que para utilizar este método experimental es necesario complementar las mediciones con datos obtenidos a partir de experimentos de conductividad.

Por otro lado, el uso de este método experimental, al igual que el método conductimétrico, implica la presencia de electrodos en la solución estudiada, por lo que tiene todas las complejidades experimentales derivadas del contacto eléctrico de los electrodos con el circuito eléctrico externo. Se usa teflón como aislante eléctrico de las celdas, por lo que este método sirve para trabajar hasta 300 °C. Por otro lado, el depósito no deseado de sustancias sobre los electrodos introduce errores en las mediciones de diferencia de potencial.

Otra forma de estudiar equilibrios acuosos a alta temperatura es la espectrofotometría UV-visible. Desde 1950 se han construido varias celdas espectrofotométricas que pueden ser utilizadas en condiciones de alta temperatura y presión [46, 47, 48]. Existen varios estudios [49, 50, 51] sobre los espectros de transición electrónica de complejos de metales de transición en soluciones acuosas a alta temperatura. El objetivo de estos trabajos se centraba en obtener información sobre la simetría de los complejos. Ellis y Giggensch, Alexander *et al.* y Seward [52, 53, 54, 55] fueron algunos de los primeros en calcular cantidades termodinámicas a partir de espectros de absorción UV-visible de soluciones en condiciones de alta presión y temperatura. Más recientemente Xiang.

Bennett, Johnston, Wofford, Chistunoff y otros [56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63] estudiaron el comportamiento de solutos orgánicos en agua, abarcando amplios intervalos de presión y temperatura y llegando hasta condiciones supercríticas.

Por medio de espectrofotometría UV-visible es posible conocer la concentración en solución de las especies que absorben luz en el espectro UV-visible. Se han estudiado equilibrios de formación de complejos de metales de transición coloreados así como muchos ácidos y bases orgánicas que cambian sus espectros de absorción cuando pierden o ganan un protón. Sin embargo no es estrictamente necesario que la sustancia coloreada intervenga directamente en el equilibrio estudiado, ya que, por ejemplo, los ácidos y bases orgánicas pueden ser utilizados como indicadores de pH agregando pequeñas concentraciones de ellos (generalmente alrededor de 10^{-4} mol kg^{-1}) en las soluciones en estudio. Por supuesto que el compuesto utilizado como indicador no debe descomponerse a altas temperaturas, su comportamiento debe estar bien caracterizado en función de la temperatura y la fuerza iónica, y su pK_a debe ser cercano al del ácido o base en estudio. Algunos de estos indicadores, como la acridina, el 2-naftol o el ácido 2-naftoico han sido estudiados hasta 450 °C [56, 60, 61] y fueron utilizados para estudiar equilibrios ácido-base [58, 64]. El comportamiento ácido-base de varios nitrofenoles fue estudiado hasta 170 °C, temperatura a la cual estos compuestos se descomponen, y fueron utilizados para estudiar otros equilibrios ácido-base hasta esa temperatura [65, 66, 67, 68].

La espectrofotometría UV-visible a alta temperatura y presión permite estudiar equilibrios químicos en un amplio intervalo de temperaturas y fuerzas iónicas. Resulta atractivo desde el punto de vista de la simplicidad. Por un lado, este método es relativamente sencillo experimentalmente, ya que no es necesario introducir electrodos en las celdas, con las dificultades que esto implica. Sin embargo, resulta muy importante la elección de las ventanas de la celda. Las ventanas deben ser transparentes a la luz visible, y al ultravioleta cercano, y resistentes a la presión y a la temperatura. El material

generalmente utilizado es zafiro. Este material puede ser atacado por las soluciones, especialmente a temperaturas muy altas y en presencia de álcalis, provocando el esmerilado de las ventanas. Muchas veces se utilizan monocristales de zafiro, que tienen mayor resistencia a la disolución. Sin embargo, después de un determinado tiempo de uso, las ventanas deben ser descartadas. Por otro lado, analizar los datos obtenidos por medio de experimentos de espectrofotometría UV-visible también resulta relativamente sencillo. A partir del espectro de absorción de la solución es posible calcular directamente la concentración en equilibrio de la especie que absorbe, sin necesidad de modelos adicionales. Se trata de una señal específica, a diferencia de los experimentos de conductimetría. En consecuencia permite el estudio de un equilibrio en particular en un medio complejo, donde pueden coexistir varios equilibrios.

Por otro lado, este método permite trabajar a fuerzas iónicas bastante bajas (alrededor de 10^{-4} mol kg⁻¹) ya que la absorptividad molar de las sustancias orgánicas suele ser grande, y variar la fuerza iónica del medio agregando un electrolito inerte, de forma tal de poder extrapolar el valor de la constante de equilibrio a dilución infinita.

1.3. Objetivo del trabajo

En este trabajo se utiliza la espectrofotometría UV-visible para el estudio de dos sistemas acuosos de electrolitos muy distintos. Por un lado se estudió el comportamiento ácido-base de un ácido orgánico débil, el 4-metilfenol, de interés como posible indicador de pH en agua a alta temperatura. Por otro lado se estudió la asociación iónica de cobre (II) y sulfato acuosos, de gran interés ya que se trata de un sistema 2-2, tipo de sistema que ha sido poco estudiado a altas temperaturas hasta el momento.

Capítulo 2

Medidas experimentales

2.1. Descripción del equipo experimental

Se diseñó y se construyó un sistema espectrofotométrico provisto de una celda de flujo de alta presión y temperatura y facilidades para circular las soluciones y el solvente. El sistema se preparó para trabajar hasta una temperatura de 400 °C y una presión de 20 MPa. Se utilizaron fibras ópticas para separar la celda caliente de la parte óptica del aparato, evitando su posible deterioro.

2.1.1. Parte óptica del espectrofotómetro

El sistema espectrofotométrico se armó a partir de un espectrofotómetro modular Oriel UV-visible. La parte óptica se montó sobre un riel de aluminio indeformable para asegurar la posición de las partes y el alineado del conjunto. La figura 2.1 muestra un esquema de la parte óptica del equipo.

El contenedor de lámparas, marca Oriel, permite instalar dos lámparas a la vez e intercambiarlas, dependiendo del sistema en estudio, por medio del movimiento de un espejo cóncavo que enfoca el haz de luz de la lámpara elegida en el monocromador. Para medidas en la región ultravioleta, se dispone de una lámpara de deuterio de 30 watt, de

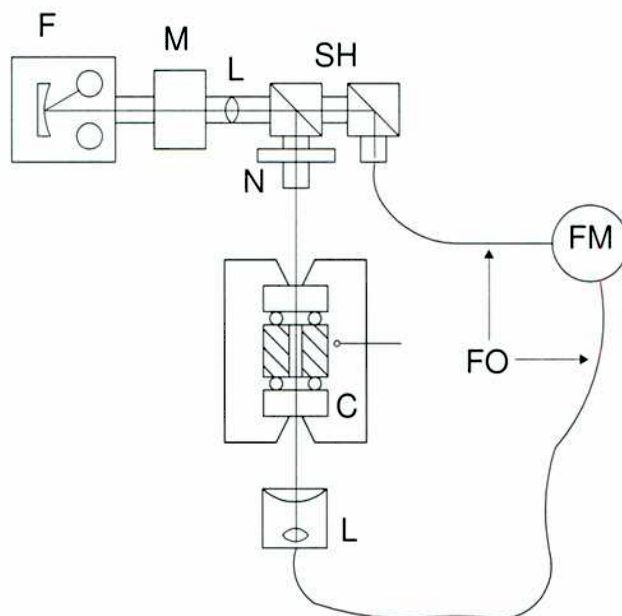


Figura 2.1: Esquema de la parte óptica del equipo de medición. F: fuente luminosa, M: monocromador, SH: separador de haz, N: modulador de haz, FM: fotomultiplicador, C: celda, L: lente, FO: fibra óptica

apertura de 1 mm y ventana de cuarzo. La alimentación se efectúa por medio de una fuente de corriente continua de bajo ruido marca Oriel. Para mediciones en la región del espectro visible se utiliza una lámpara de tungsteno de filamento plano de 100 watt. La fuente de alimentación para esta lámpara fue construida dentro de este proyecto, es una fuente de corriente continua de alta estabilidad de 12 V de diferencia de potencial.

Para elegir la longitud de onda del haz se utiliza un monocromador Oriel de distancia focal 125 mm provisto de una red de difracción holográfica. La apertura de las ranuras a la entrada y a la salida del monocromador se ajustó a 0,75 mm, de forma tal que el ancho de la banda espectral del haz monocromado es un poco menor a 5 nm. A la salida del monocromador el haz es colimado con una lente de sílica grado UV de 25,4 mm de diámetro y 75 mm de distancia focal.

En ese punto el haz se divide usando un separador de haz de 51 mm de lado, de sílice fundida. El haz reflejado será el haz de medición mientras que el haz transmitido es dividido nuevamente en otro separador de haz. Se decidió utilizar dos separadores de haz debido a que en el haz transmitido se observaron dos altos picos de intensidad a 470 y 630 nm, que no se observan en el haz reflejado. Esto se debe a que en la red de difracción holográfica la luz se polariza. Esta diferencia de intensidad entre los haces hubiera introducido un gran error en el cálculo de las transmitancias medidas a esas longitudes de onda. Utilizando los haces reflejados por los dos separadores de haz se pudo evitar este problema.

El haz de medición se modula a 20 Hz de frecuencia utilizando un modulador de haz Oriel y se colima y enfoca en el centro de la celda. A la salida, el haz se recoge en una fibra óptica de sílica fundida de alta pureza que lo conduce al detector. Por otro lado el haz de referencia es recogido a la salida del segundo separador de haz por otra fibra óptica igual a la anterior y también es conducido al detector.

Se utiliza un único tubo fotomultiplicador como detector. La respuesta del cátodo del fototubo es típicamente de 40 mA/W y la amplificación de corriente de $5 \cdot 10^6$, la corriente anódica máxima es de 100 μ A y el voltaje máximo de alimentación de 1250 V. La alimentación se hace con una fuente de potencia Oriel cuyo intervalo de trabajo es de -200 a -2000 V y de corriente máxima de salida de 2 mA. A la salida del fototubo se conectó un convertidor de corriente a voltaje de bajo ruido marca Oriel. Para la lámpara de deuterio, que es menos luminosa, se eligió la escala de 10^7 V/A mientras que para la lámpara de tungsteno se usó 10^5 V/A.

El detector recibe alternadamente la luz del haz de referencia y la suma de la luz del haz de referencia más la del haz de medida. Se conectó un multímetro de alta resolución al convertidor de corriente a voltaje. Las medidas se hacen en sincronismo con la modulación mecánica del haz.

El espectrofotómetro, cambiando la lámpara según corresponda, trabaja en un in-

tervalo de longitudes de onda entre 250 nm y 750 nm. Por debajo de esas longitudes de onda, las fibras ópticas absorben un porcentaje demasiado alto de luz, de forma tal que el fototubo no recibe señal suficiente como para hacer una medida precisa. A longitudes de onda mayores a este intervalo, el fototubo no tiene sensibilidad.

La reproducibilidad de las medidas depende del ruido de la lámpara utilizada. Con la lámpara de tungsteno es de alrededor de 3:1000 mientras que la lámpara de deuterio, al ser una lámpara de arco, tiene un ruido mayor, de alrededor de 1:100.

2.1.2. Celda de alta presión

La celda (figura 2.2) se diseñó para trabajar a temperaturas de hasta 400 °C y hasta 20 MPa de presión. Se construyeron dos celdas intercambiables de diferente material, titanio y níquel 200, de forma tal que, dependiendo del sistema a medir, se elige la más conveniente. La celda de titanio sirve para soluciones predominantemente ácidas mientras que la celda de níquel se utiliza para medios básicos. Cada celda se torneó a partir de una única pieza de metal. Se trata de un cilindro de 20 mm de largo, con un escalón, y un orificio pasante central de 5 mm de diámetro, al que, por medio de sellos de oro, se fijaron dos ventanas de zafiro de 15 mm de diámetro y 5 mm de espesor.

La celda se coloca en un contenedor de acero inoxidable que mantiene en posición los componentes de la misma durante las medidas. Las ventanas de zafiro se ajustan al cuerpo de la celda por medio de dos tuercas perforadas para permitir el paso del haz de medida, que se ajustan hasta que los sellos de oro son deformados cerrando herméticamente la celda. Un sistema de arandelas y resortes sirve para asegurar que las ventanas no se rompan, y que se encuentren perpendiculares al eje de la celda. El contenedor y las tuercas y arandelas fueron mecanizadas en acero inoxidable y templadas durante 15 horas a 300 °C. Los resortes se hicieron a partir de arandelas de acero inoxidable PH 17.4 , que se deformaron mecánicamente y se trataron térmicamente durante 3 horas a 550 °C.

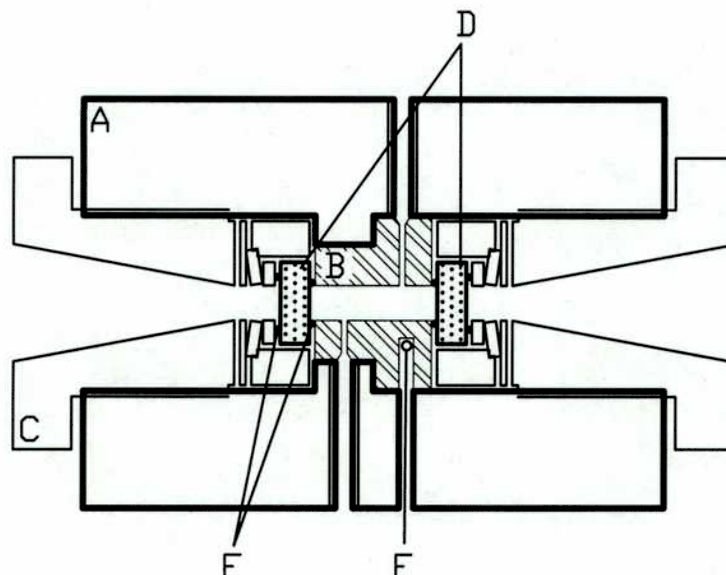


Figura 2.2: Esquema de la celda de alta presión. A: contenedor de acero inoxidable, B: celda, C: tuercas perforadas D: ventanas de zafiro E: sensor de temperatura F: sellos de oro

La celda espectrofotométrica fue diseñada para permitir el flujo de solución o de solvente. Dos pequeños orificios de 0,5 mm de diámetro en la celda sirven para que la solución entre y salga de la celda. Tubos capilares del mismo material de la celda se utilizan para precalentar la solución e inyectarla por medio de una bomba de HPLC. Dichos tubos se sellan herméticamente a la celda utilizando conos del mismo material de la celda, que son deformados hasta cerrar el sistema, utilizando un procedimiento similar al utilizado en técnicas de HPLC.

La presión se ajusta utilizando una válvula backpressure marca TESCO (modelo 26-1723-24), que regula presión aguas arriba.

La temperatura del experimento se fija utilizando un controlador industrial de doble canal Omega CN3003 que controla la temperatura sobre la celda y sobre el precalentador. Una resistencia calefactora de 500 W en forma de zuncho en contacto con la celda se utiliza para calentarla, mientras que el precalentamiento de la muestra se realiza en

el tubo capilar de entrada, que se encuentra en contacto con una resistencia calefactora blindada de 250 W. La figura 2.3 es un esquema del sistema de medida completo.

2.2. Condiciones de medición

El sistema de inyección permite la limpieza de la celda a alta temperatura así como la medición de la línea de base y la inyección de reactivos a tiempos cortos de modo de minimizar la descomposición de las muestras. Las inyecciones se realizaron empleando una bomba de HPLC Gilson 305 provista de un cabezal de acero inoxidable de 10 ml en el modo de flujo constante. Se programó la bomba para que el tiempo de rellenado del pistón fuera de 200 ms, optimizando la constancia del flujo. Durante la inyección, que dura 2 minutos, el flujo se fijó en 5 ml min^{-1} . El volumen de solución que circula durante la inyección es aproximadamente 10 veces mayor que el volumen de la celda, de forma tal de asegurar que sólo haya muestra en la celda durante la medida.

Durante las mediciones se hace circular la solución a flujo bajo ($0,2 \text{ ml min}^{-1}$) para mantener la presión del sistema constante. Para limpiar el equipo se hace circular agua desionizada previamente calentada a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a la cual la solubilidad de aire es mínima, de forma de evitar la formación de burbujas que interferirían en la medición.

Cada vez que se armó la celda, fue necesario calibrar el paso óptico de la misma. Esto se hizo midiendo una solución de azul de metileno a temperatura ambiente, y comparando la absorbancia medida en el equipo con la absorbancia de esta solución medida en un espectrofotómetro comercial utilizando una cubeta estándar de 10 mm de paso óptico.

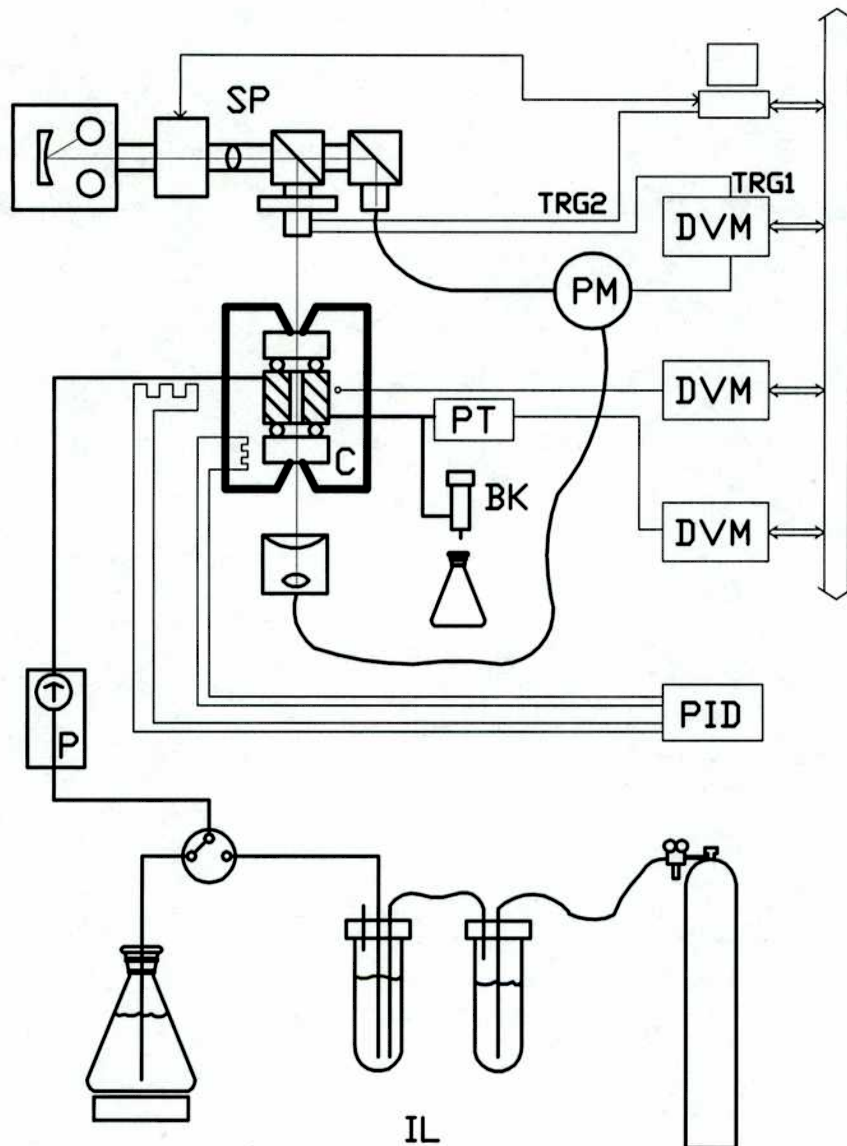


Figura 2.3: Esquema del equipo de medición. PM: fotomultiplicador, DVM: multímetro de alta resolución, PT: transductor de presión, P: bomba de HPLC, BK: Regulador de presión aguas arriba, IL: línea de inyección

2.3. Adquisición de datos

La información del multímetro conectado al fotomultiplicador fue procesada por una computadora personal (PC) que fue conectada al sistema empleando comunicación GPIB. El multímetro midió en sincronismo con el modulador de haz. Se eligió un tiempo de integración, es decir, el período en que el convertidor analógico digital del multímetro mide la señal de entrada, de 20 ms. El retardo para el comienzo de la medición se eligió en 3 ms. La frecuencia a la que se hacen las medidas es de 20 Hz, la mayor frecuencia posible para el tiempo de integración de medida elegido. Con ayuda de un osciloscopio se corroboró que los parámetros de medición se hubiesen elegido en forma correcta. La figura 2.4 muestra un esquema de la medida.

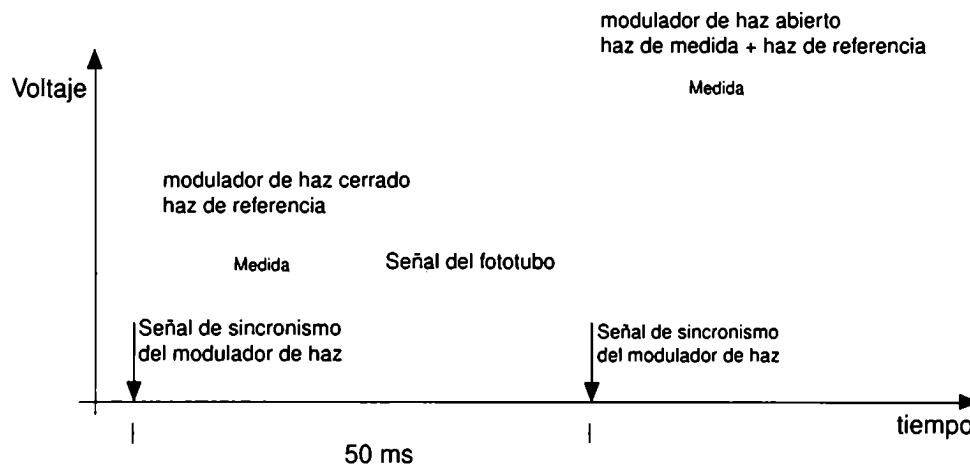


Figura 2.4: Esquema de una medida. Voltaje a la salida del detector en función del tiempo.

La presión y la temperatura del experimento se registraron en la misma PC empleando otros dos canales GPIB. La temperatura se leyó con un termómetro de platino (PT100) independiente y debidamente calibrado según ITS90 con una resistencia de platino PT100 certificada. Los valores de resistencia se adquirieron en un multímetro Keithley 2000 en configuración de cuatro puntas y con un tiempo de integración de 200 ms. La presión del experimento se midió con un transductor de presión marca

Druck (PTX621) calibrado con una balanza de pesos muertos de alta precisión RUSKA y conectado a un multímetro Keithley 197A.

2.4. Procesamiento de los datos

Para obtener valores de transmitancia es necesario inicialmente calibrar el equipo, es decir medir el 0 % y el 100 % de transmitancia del mismo. El 0 % de transmitancia se obtiene cubriendo el haz de medida, mientras que el 100 % de transmitancia se logra con una muestra de referencia: agua en las condiciones del experimento. Esta calibración se realizó para el intervalo de longitudes de onda de interés, quedó almacenada en la PC y fue utilizada para varias medidas. Cada vez que se cambiaron las condiciones de medida, o al cabo de un tiempo prolongado (5 horas), se realizó nuevamente la calibración del equipo. Durante una medición se promedian 100 medidas del multímetro. De estas medidas algunas corresponden al haz de referencia y otras a la suma del haz de referencia y el haz de medida. El cálculo que se realiza para calcular la transmitancia de una solución a una dada longitud de onda es el siguiente:

$$\%T(\lambda) = 100 \frac{S_M(\lambda) - S_{0\%}(\lambda)}{S_{100\%}(\lambda) - S_{0\%}(\lambda)} \quad (2.1)$$

$$S_x(\lambda) = \frac{s_x(\lambda) - s_x^{ref}(\lambda)}{s_x^{ref}(\lambda)} \quad (2.2)$$

donde $s_x^{ref}(\lambda)$ es el voltaje medido cuando solo el haz de referencia llega al detector y $s_x(\lambda)$ es el voltaje medido cuando ambos haces llegan al detector, el subíndice M denota a los valores medidos cuando circula la muestra mientras que los subíndices 0 % y 100 % se refieren a las medidas de 0 % y 100 % de transmitancia respectivamente. Se eligió esta manera de calcular la transmitancia para minimizar el ruido proveniente de los cambios en la intensidad de la fuente luminosa e inestabilidad del sistema de detección. La absorbancia de la solución se calcula según:

$$A = -\log\left(\frac{\%T}{100}\right) \quad (2.3)$$

2.5. Control del equipo

El software empleado en el control del experimento y adquisición de datos fue desarrollado en el curso del trabajo. El monocromador se comandó en forma remota desde la PC empleando un periférico provisto con el equipo, controlado por señales TTL, permitiendo mediciones a una longitud de onda, u obtención de espectros de absorción en función de la longitud de onda.

2.6. Calibración del termómetro

La resistencia de platino de 100 ohm utilizada para sensar la temperatura durante las mediciones fue calibrado de acuerdo al protocolo ITS90 [69] utilizando como termómetro de referencia una resistencia de platino PT100 *RPT de Burns Engineering*.

La calibración se llevó a cabo en una mezcla eutéctica de sales fundidas de LiNO_3 , NaNO_3 y KNO_3 . Se conectaron en serie una resistencia de referencia de 100 ohm, la PT100 de referencia (PT^{ref}) y la PT100 a calibrar (PT^{cal}), y se hizo circular una corriente eléctrica continua de aproximadamente 1 mA. La PT^{ref} y la PT^{cal} se sumergieron en el baño de sal fundida cuya temperatura se varió entre 200 y 400 °C, verificándose que fuese estable antes de cada medición. Se midió la caída de potencial sobre cada una de las resistencias utilizando un multímetro de alta resolución Keithley 2000. Cada medición se hizo diez veces, cambiando la polaridad de los cables y promediando los valores medidos, para minimizar el error. La figura 2.5 representa un esquema de la calibración.

A partir del valor de diferencia de potencial medido sobre la resistencia patrón se calculó la intensidad de corriente que circuló por el circuito eléctrico ($i = V/R$).

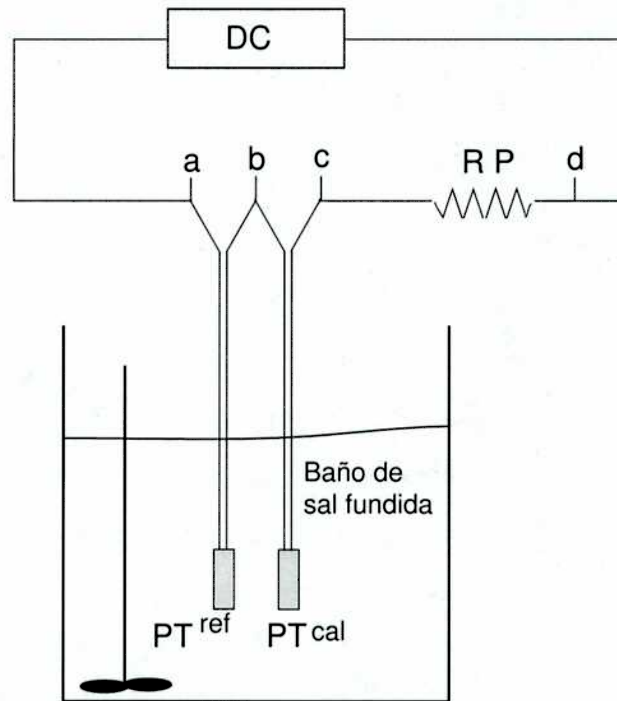


Figura 2.5: Esquema de la calibración del termómetro. DC: fuente de corriente continua RP: resistencia patrón, PT^{ref} termómetro de referencia, PT^{cal} : termómetro a calibrar. Entre los puntos a, b, c y d se midieron las caídas de potencial correspondientes a las distintas resistencias.

La diferencia de potencial medida sobre la PT^{100} de referencia permitió calcular la resistencia de la misma, y de acuerdo al protocolo ITS90, la temperatura del baño de sal fundida. Análogamente se calcularon los valores de resistencia de la PT^{cal} para cada temperatura.

Para obtener el valor de resistencia de la PT^{cal} en el punto triple del agua ($0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$), necesario para el cálculo de la temperatura de acuerdo al protocolo ITS90, se midió su resistencia en el punto de fusión del agua a presión atmosférica ($0,00\text{ }^{\circ}\text{C}$) en un baño de agua-hielo, y utilizando el punto más cercano en temperatura se interpoló linealmente.

Los valores de resistencia de la PT^{cal} obtenidos para cada temperatura fueron ajustados de acuerdo al protocolo ITS90.

Durante los experimentos, los valores de resistencia de la PT^{100} calibrada se ad-

quirieron en un multímetro Keithley 2000 en configuración de cuatro puntas y con un tiempo de integración de 200 ms. A partir de los valores de resistencia medidos se calculó la temperatura.

2.7. Calibración del transductor de presión

El transductor de presión Druck PDCR 921, se calibró con una balanza de pesos muertos de alta precisión Ruska modelo 2480. La figura 2.6 muestra un esquema de la balanza. En la calibración se utilizó el procedimiento descrito en el manual. Se hicieron correcciones por temperatura, que modifica el área efectiva del pistón, y correcciones por densidad del aire y gravedad, que influyen sobre la masa efectiva aplicada sobre el pistón.

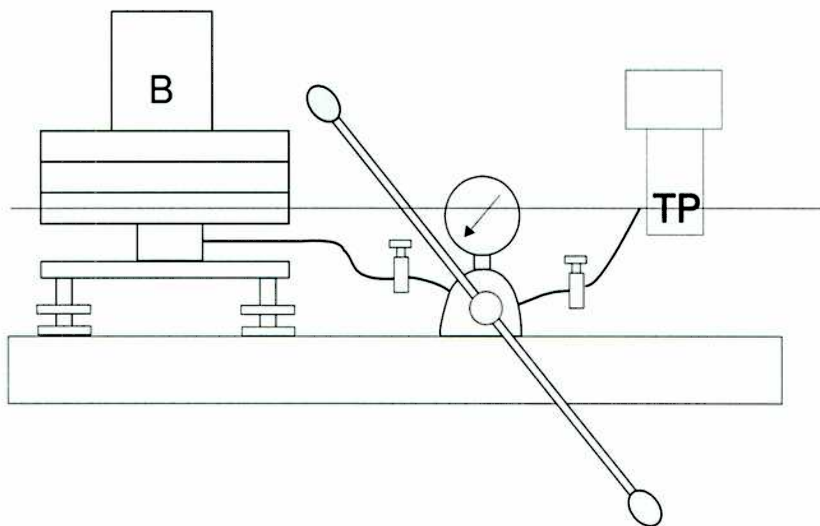


Figura 2.6: Esquema de la calibración del transductor de presión. B: balanza de pesos muertos, TP: transductor de presión

El transductor se conectó a una fuente de excitación de 10 V y se midió la diferencia de potencial con un multímetro de alta resolución Keithley 197. Para la calibración se

hicieron mediciones aumentando la presión del sistema desde presión ambiental hasta 30 MPa, y luego disminuyéndola hasta la presión inicial nuevamente. La figura 2.7 muestra los valores de voltaje medidos en función de la presión, durante el proceso de calibración. También se muestra la baja dispersión de los datos, y la curva de histéresis del detector.

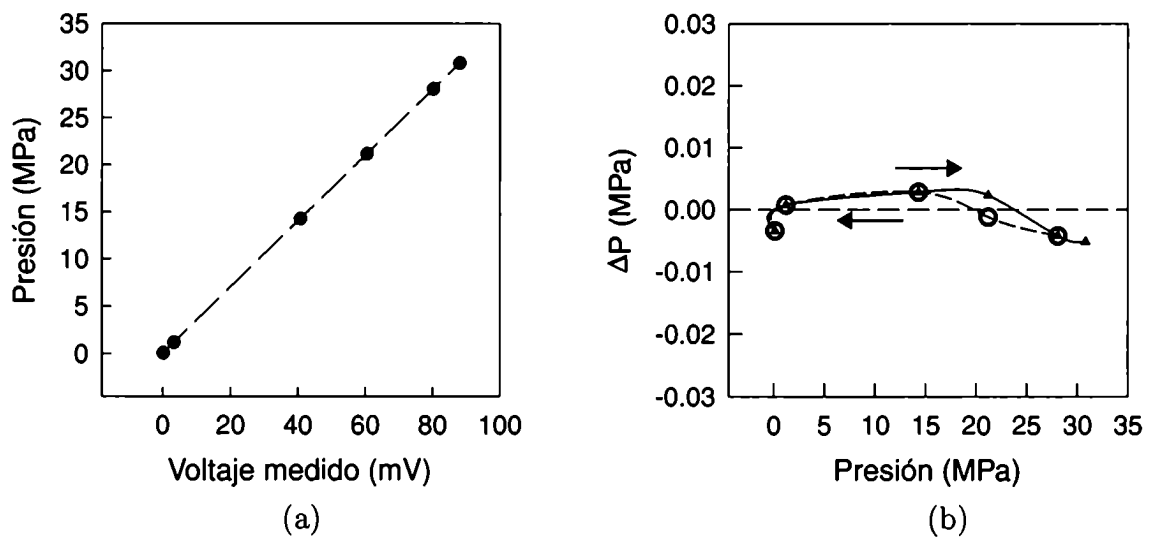


Figura 2.7: Respuesta del transductor. (a) Respuesta del transductor a la presión. (b) Dispersión de las medidas. ▲: medidas realizadas mientras se aumentaba la presión del sistema; ○: medidas realizadas mientras se disminuía la presión del sistema

Capítulo 3

Estudio de la ionización del 4-metilfenol en solución acuosa

3.1. Introducción

Existe poca información termodinámica sobre las propiedades de iones y moléculas orgánicas en condiciones de alta temperatura. Tal como se mencionó en la introducción, resulta interesante obtener información más precisa de ácidos y bases orgánicas, sustancias que están presentes en varios campos de aplicación. A medida que aumenta la temperatura, el agua se convierte en un mejor solvente para sustancias no polares. Es por eso que resulta importante estudiar las propiedades de ácidos o bases, y sus especies iónicas conjugadas producidas por equilibrio protolítico [56, 57, 60, 66, 68, 70, 71]. Algunas de estas sustancias, que tienen bandas de absorción en el espectro UV-visible pueden también ser de interés como indicadores del comportamiento ácido-base de otras sustancias disueltas en agua a alta temperatura.

Teniendo en cuenta que el espectro de absorción del 4-metilfenol es distinto al de su base conjugada, se estudió el equilibrio de disociación del 4-metilfenol en agua por medio de medidas espectrofotométricas. El estudio se pudo realizar hasta 175 °C porque

a mayores temperaturas la base conjugada se descomponía apreciablemente.

3.2. Medidas experimentales

3.2.1. Preparación de las soluciones.

Para este estudio se prepararon soluciones concentradas de hidróxido de sodio, 4-metilfenol y trifluorometanosulfonato de sodio -utilizada para fijar la fuerza iónica de las soluciones, a partir de las cuales se prepararon las soluciones cuya densidad óptica se determinó espectrofotométricamente.

Se preparó una solución de hidróxido de sodio aproximadamente 0,1 molal, para ello se diluyó la solución 50 % masa en masa de NaOH utilizando agua desionizada y descarbonatada. El procedimiento se realizó en atmósfera de nitrógeno y las soluciones de hidróxido de sodio se guardaron en botellas de polietileno presurizadas con nitrógeno, para evitar la carbonatación de las mismas. La concentración de hidróxido de sodio se determinó por titulación ácido-base con biftalato de potasio Merk (P.A.).

Las titulaciones ácido-base se realizaron por pesada, en una celda termostatazada en atmósfera de nitrógeno, con un electrodo de vidrio de marca Orion para determinar pH. Se pesó una masa conocida de la solución de hidróxido de sodio. Se hicieron agregados de la solución de ácido registrando simultáneamente el pH y la masa de solución agregada. Para mejorar la precisión en la detección del punto final de la titulación, al acercarse al pH del punto final, se preparó una dilución 1:5 del ácido y se hicieron agregados de alrededor de 0,1 gramos de esta dilución a la celda, registrando el pH y buscando el máximo en la pendiente de pH vs masa de ácido agregada, que indicaba el punto final de la titulación. Las titulaciones se hicieron por duplicado, y se alcanzó una precisión mejor a 1:1000.

Para preparar solución de 4-metilfenol aproximadamente 0,1 molal se purificó el 4-metilfenol 99 %(ICN) por sublimación al vacío en un recipiente de borosilicato a 100 °C.

Se analizó el sólido resultante por RMN¹H. Se observó que el reactivo tenía un pequeño contenido de otro isómero. La fracción molar estimada de la impureza era menor al 0,1 % por lo que se prepararon las soluciones de 4-metilfenol utilizando este sólido sin mayor purificación.

Resulta imposible determinar la concentración de 4-metilfenol en las soluciones realizando titulaciones potenciométricas ya que el valor del pK_a del 4-metilfenol es de alrededor de 10 a 25 °C. Por lo tanto la concentración de este ácido en las soluciones se determinó por medio de titulaciones conductimétricas con hidróxido de sodio valorado. Se utilizó un puente automático de alta precisión (Wayne Kerr Precision Component Analyzer 6425) para medir la conductividad de la solución. La experiencia se realizó en atmósfera de nitrógeno para evitar la carbonatación de la solución de hidróxido de sodio y se controló la temperatura por medio de un baño termostático. Se hicieron agregados de solución de 4-metilfenol y se obtuvo el punto final por medio de extrapolación de los valores de conductividad en función de la masa agregada de 4-metilfenol. Se tuvo en cuenta la dilución de la solución. Para estas titulaciones se observó una reproducibilidad de 1:100. Para aumentar la precisión del valor de concentración de 4-metilfenol en la solución se determinó su absorptividad molar en el máximo de absorción, 280 nm. Para ésto se determinó su concentración en varias soluciones promediando al menos 5 mediciones conductimétricas y se obtuvo el espectro de absorbancia de estas soluciones en un espectrofotómetro comercial. Midiendo la absorbancia de las distintas soluciones fue posible calcular la concentración del 4-metilfenol con una precisión de alrededor de 1:500.

Se preparó trifluorometanosulfato de sodio (NaCF_3SO_3) a partir de ácido trifluorometanosulfónico (HCF_3SO_3) 99 % (ICN y Alfa) e hidróxido de sodio 50 % (m/m), según el procedimiento sugerido por Palmer y Drummond [21]. Para estudiar la pureza del ácido, muestras de éste fueron analizadas por cromatografía iónica y se pudo comprobar que sólo contenía el anión trifluorometanosulfonato y pequeñas cantidades de

sulfato. El procedimiento utilizado para preparar la sal fue el siguiente: el ácido se filtró con un filtro de teflón Millipore FSLW 013 de tamaño de poro de 3 micrones. Luego se agregó la solución de hidróxido de sodio, que se encontraba en un baño de hielo, gota a gota hasta neutralizar. Se llevó a un pH levemente ácido para evitar la formación de carbonatos. Se filtró y lavó el precipitado utilizando filtros de celulosa SMWOP 047. Las aguas madres fueron reconcentradas y se filtró el nuevo sólido obtenido para aumentar el rendimiento del proceso. La sal se secó en estufa a 120 °C. La solución de triflato de sodio fue preparada por pesada. Su concentración fue aproximadamente 2 mol kg⁻¹.

A partir de estas soluciones se prepararon, por pesada, diferentes mezclas de 4-metilfenol e hidróxido de sodio, con diferentes agregados de triflato de sodio para fijar la fuerza iónica del medio. La concentración total de 4-metilfenol siempre fue de alrededor de 10⁻⁴ mol kg⁻¹, mientras que la concentración de hidróxido de sodio varió entre 0 y 0,03 mol kg⁻¹. La concentración de trifluorometanosulfonato de sodio varió entre 0 y 0,1 mol kg⁻¹. Se tuvo especial cuidado de mantener el error relativo en las masas de solución medidos debajo de 1:1000, de forma tal de conocer con la mayor precisión posible la concentración analítica de los compuestos en solución.

3.2.2. Condiciones experimentales

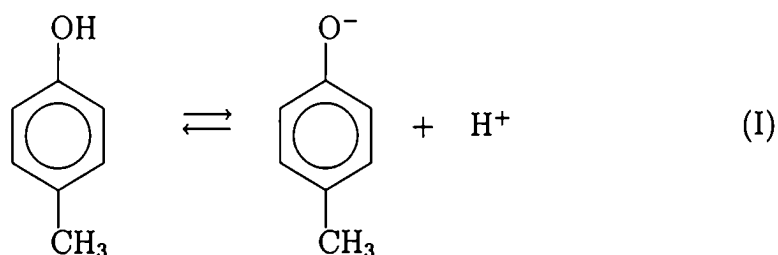
Se obtuvieron los espectros de absorción UV-visible de las soluciones en el intervalo de temperaturas entre 70 y 175 °C y presiones entre 0.5 y 5 MPa, utilizando el equipo descrito en el capítulo 2. Se eligió la celda de níquel 200 para estos experimentos ya que las soluciones a estudiar serían principalmente básicas. Antes de cada experimento se burbujó hidrógeno puro en las soluciones durante al menos 15 minutos para mantener una atmósfera reductora, eliminar el oxígeno disuelto y minimizar así el riesgo de descomposición por oxidación del soluto orgánico. Se utilizó agua en las condiciones experimentales para grabar la línea de base. Se midieron los espectros de las mezclas

entre 250 y 400 nm. Cada espectro fue registrado al menos dos veces para asegurar la estabilidad de la señal del sistema.

3.3. Análisis de datos

3.3.1. Equilibrios en solución. Equilibrio isoculombico

El equilibrio de ionización del 4-metilfenol puede ser representado por:

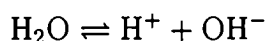


cuya constante de equilibrio es:

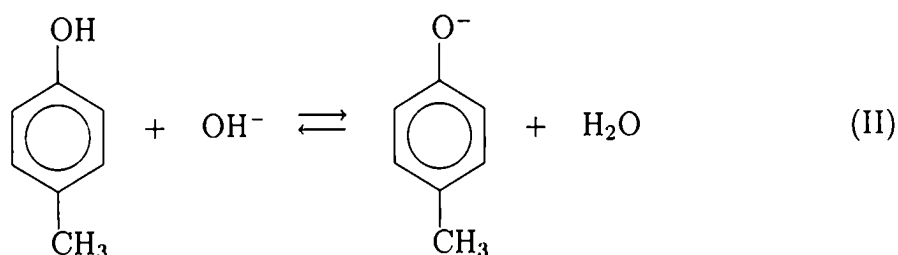
$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = \frac{m_{\text{H}^+} m_{\text{A}^-}}{m_{\text{HA}}} \gamma_{\pm}^2(\text{HA}) = Q_a \gamma_{\pm}^2(\text{HA}) \quad (3.1)$$

donde $\gamma_{\pm}(\text{HA})$ representa el coeficiente de actividad iónico medio del 4-metilfenol y A^- representa el 4-metilfenolato.

Además para este ácido débil en solución acuosa es necesario considerar la autoprotólisis del agua:



Para analizar la información experimental obtenida es conveniente expresar el equilibrio entre el 4-metilfenol y el 4-metilfenolato en términos del equilibrio isoculombico, que se obtiene restando la autoprotólisis del agua al equilibrio I. El equilibrio isoculombico se puede representar por:



La reacción isoculombica describe la acidez del ácido relativa a la acidez del agua. Existen varias ventajas en trabajar con equilibrios isoculombicos ya que los procesos que generan cargas (ionogénicos) son influidos fuertemente por los cambios de las propiedades del solvente. En la reacción de disociación de un ácido, se generan dos iones. Este proceso implica la solvatación de los iones, es decir, algunas moléculas de agua del seno de la solución pasarán a interactuar fuertemente con los iones formando parte de su capa de solvatación. La formación de las capas de solvatación depende mucho de algunas propiedades del solvente, como constante dieléctrica o densidad. Los equilibrios isoculombicos se eligen de forma tal que el número de iones y su carga sean iguales en los reactivos y en los productos, es decir, que haya igual número y tipo de cargas en reactivos y productos. Esto hace que la dependencia de este equilibrio con las propiedades del solvente sea mucho menor.

Es interesante ilustrar este punto con los resultados publicados por Ryan *et al.* [59], que estudiaron por fluorescencia de estado estacionario las reacciones de transferencia del protón de 2-naftol en su primer estado singulete excitado electrónicamente. Utilizando esta técnica estudiaron la cinética del proceso de pérdida del hidrógeno ácido del 2-naftol. Hicieron experimentos con reacciones ionogénicas, en las que agua o amoníaco recibían el protón, y experimentos isoculombicos, donde los aniones borato y acetato eran los que recibían el protón. La figura 3.1 fue publicada por Ryan *et al.* y muestra cualitativamente cómo la energía libre es afectada a lo largo de la coordenada de reacción para dos temperaturas distintas. Al aumentar la temperatura desciende el valor de

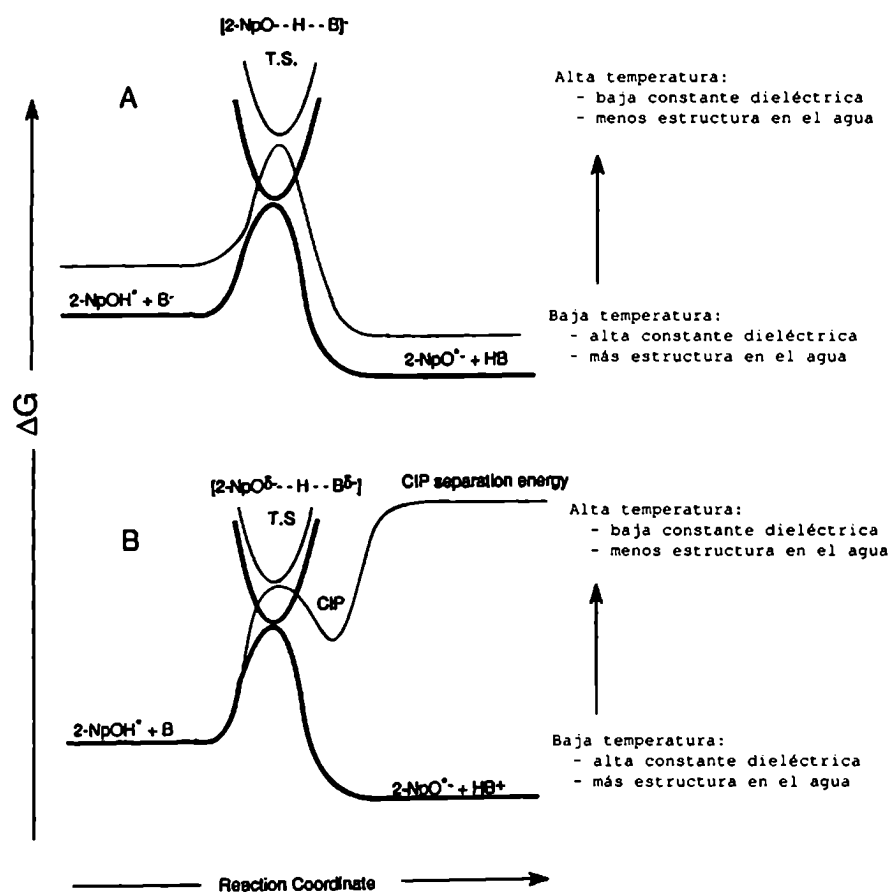


Figura 3.1: Energía libre en función de la coordenada de reacción a distintas temperaturas. A: para la reacción isoculombica. B: para la reacción ionogénica. Línea gruesa a temperatura baja. Línea delgada: a temperatura alta. Figura publicada por Ryan *et al.* [59].

la constante dieléctrica del agua y altera las interacciones puente de hidrógeno locales. Debido a su gran carga local, la energía de solvatación de iones es mucho más sensible a estos cambios que la de las moléculas neutras. En las reacciones ionogénicas se generan cargas, de forma tal que la energía libre de los productos será muy afectada por los cambios en las propiedades del solvente. Por otro lado, en las reacciones isoculombicas las cargas están presentes en todo momento, de manera tal que los cambios en las propiedades del solvente afectan la energía libre a lo largo de la coordenada de reacción en forma similar.

Trabajar con equilibrios isoculombicos implica utilizar como *equilibrio ionogénico de referencia* el equilibrio de autoprotólisis del agua, que ha sido ampliamente estudiado [21, 39, 40, 41, 72], lo que es una ventaja.

3.3.2. Dependencia en fuerza iónica

Otra consecuencia ventajosa de expresar el equilibrio en estudio en forma isoculombica es que de esta manera se simplifica considerablemente la dependencia en fuerza iónica del cociente de concentraciones en el equilibrio:

$$K_{\text{iso}} = Q_{\text{iso}} \frac{\gamma_{\pm}^2(\text{NaA})}{\gamma_{\pm}^2(\text{NaOH})} \quad (3.2)$$

donde $\gamma_{\pm}(\text{NaX})$ es el coeficiente de actividad iónico medio del electrolito NaX. De acuerdo con Pitzer [19], y tal como fue presentado en la sección 1.1.1, la expresión para $\ln \gamma_{\pm}(\text{NaX})$ para una de las soluciones en estudio, es decir una solución acuosa donde los aniones presentes son oxhidrilo, 4-metilfenolato y trifluorometanosulfonato, teniendo en cuenta solamente interacciones específicas entre dos iones, y hasta términos lineales en concentración, es

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm}(\text{NaX}) = & F + m_{\text{CF}_3\text{SO}_3^-} B_{\text{Na},\text{CF}_3\text{SO}_3} + m_{\text{A}^-} B_{\text{Na},\text{A}} \\ & + m_{\text{OH}^-} B_{\text{Na},\text{OH}} + m_{\text{Na}^+} B_{\text{Na},\text{X}} \end{aligned} \quad (3.3)$$

donde F es

$$\begin{aligned} F = & f^{\gamma} + m_{\text{Na}^+} m_{\text{CF}_3\text{SO}_3^-} B'_{\text{Na},\text{CF}_3\text{SO}_3} + m_{\text{Na}^+} m_{\text{A}^-} B'_{\text{Na},\text{A}} \\ & + m_{\text{Na}^+} m_{\text{OH}^-} B'_{\text{Na},\text{OH}} \end{aligned} \quad (3.4)$$

$B_{\text{M},\text{X}}$ es el coeficiente de interacción específica entre los iones M y X, $B'_{\text{M},\text{X}}$ es su derivada en fuerza iónica y f^{γ} es

$$f^{\gamma} = -\frac{A_{\Phi}}{3} \left[I^{1/2}/(1 + bI^{1/2}) + (2/b) \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \quad (3.5)$$

con A_ϕ igual a la pendiente de Debye-Hückel para el coeficiente osmótico, definida en el capítulo 1 y b un parámetro de valor $1,2 \text{ kg}^{1/2}\text{mol}^{-1}$.

En consecuencia el logaritmo del cociente de actividades medias es simplemente:

$$\ln [\gamma_{\pm}(\text{NaA})/\gamma_{\pm}(\text{NaOH})] = (B_{\text{Na,A}} - B_{\text{Na,OH}}) I \quad (3.6)$$

teniendo en cuenta que en este caso la fuerza iónica es $I=m_{\text{Na}^+}$.

Vale la pena destacar que para este nivel de descripción, en la expresión del cociente de coeficientes de actividades no aparece ningún coeficiente de interacción específica del electrolito que fija la fuerza iónica, siempre y cuando éste tenga el mismo catión que la base.

3.3.3. Análisis de los espectros

Para el estudio de la constante de ionización del 4-metilfenol se midió la densidad óptica de mezclas acuosas de 4-metilfenol e hidróxido de sodio, preparadas de acuerdo al procedimiento descrito en 3.2.1, en el intervalo de longitudes de onda que va desde 250 nm a 400 nm.

Los espectros de la forma ácida fueron obtenidos midiendo la absorbancia de soluciones de 4-metilfenol sin agregado de hidróxido de sodio, ya que su constante de ionización es pequeña (alrededor de 10^{-10} a temperatura ambiente). Su espectro muestra un solo pico a 280 nm en el intervalo de longitudes de onda experimentales.

La figura 3.2 muestra el espectro de absorción del 4-metilfenol en diferentes condiciones de temperatura y presión, y, a dos fuerzas iónicas distintas para 100 °C. Se observa que la posición del pico del 4-metilfenol depende poco de la temperatura y no cambia apreciablemente con la fuerza iónica del medio.

Para experimentos a temperaturas menores a 75 °C, el espectro de la forma básica, el 4-metilfenolato, se obtuvo experimentalmente por adición de NaOH a soluciones de 4-metilfenol hasta que el espectro no variase por nuevas adiciones de NaOH. La

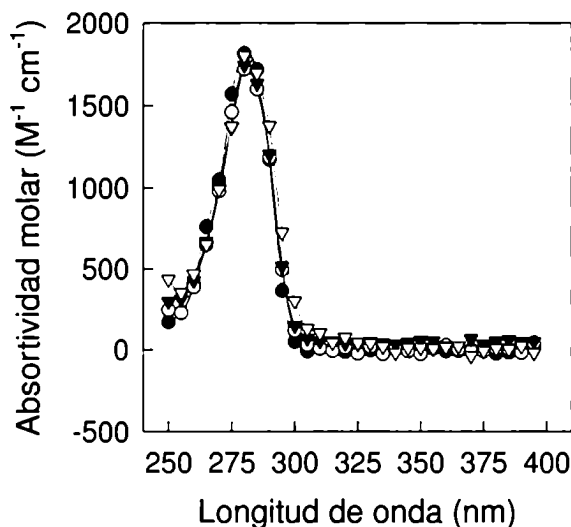


Figura 3.2: Absortividad molar de soluciones de 4-metilfenol en función de la longitud de onda en distintas condiciones. ● : 70,25 °C, 1,42 MPa, $I = 8,77 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$; ○ : 100,48 °C, 3,30 MPa, $I = 8,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$; ▼ : 174,86 °C, 4,57 MPa, $I = 8,92 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$; ▽ : 101,45 °C, 3,42 MPa, $I = 0,101 \text{ mol kg}^{-1}$

concentración total de NaOH nunca superó $0,03 \text{ mol kg}^{-1}$ para evitar la corrosión de la superficie metálica de la celda y el deterioro de las ventanas de zafiro. A temperaturas mayores a 100 °C esta máxima concentración de NaOH no fue suficiente para transformar todo el ácido en su forma básica, por lo tanto, la absortividad molar del ion 4-metilfenolato fue calculada a partir de los espectros de soluciones parcialmente neutralizadas por medio del ajuste autoconsistente de los espectros a partir del que se obtuvieron los valores de las constantes de equilibrio de acuerdo al procedimiento que se describe en la sección 3.3.4.

Tal como se observa en la figura 3.3, el espectro de absorción del 4-metilfenolato muestra un pico de absorción a 295 nm (a 25 °C) y una banda más grande aparece a longitudes de onda menores a las accesibles por el equipo experimental. Jortner *et al.* [73] informaron para el anión fenolato dos bandas en el espectro UV correspondientes a una transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ que probablemente sea la misma transición

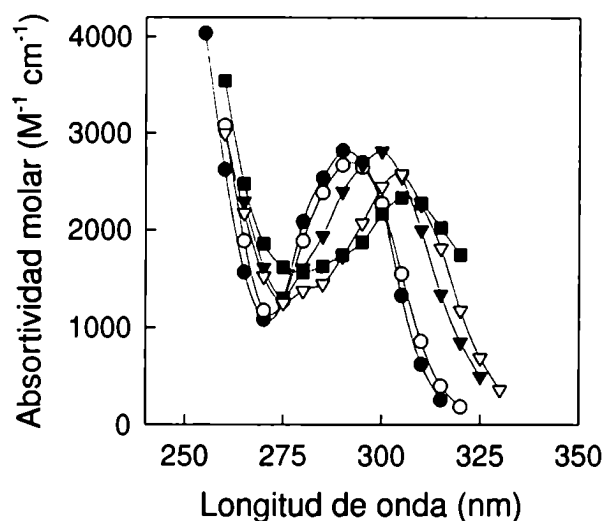


Figura 3.3: Absortividad molar de soluciones de 4-metilfenolato en función de la longitud de onda en distintas condiciones. Medida a : ● : 70,25 °C, 1,42 MPa, $I = 1,44 \cdot 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$; Calculadas por medio del ajuste autoconsistente de los espectros para: ○ : 101,45 °C, 3,42 MPa, $I = 0,10 \text{ mol kg}^{-1}$; ▼ : 126,74 °C, 3,44 MPa, $I = 0,11 \text{ mol kg}^{-1}$; ▽ : 149,94 °C, 3,60 MPa, $I = 0,11 \text{ mol kg}^{-1}$; ■ : 172,04 °C, 4,77 MPa, $I = 0,051 \text{ mol kg}^{-1}$

responsable de las bandas en el ion 4-metilfenolato.

Tal como se observa en la figura 3.3, en el intervalo de temperaturas estudiadas, el pico de absorción del anión se corrió 15 nm hacia el rojo al aumentar la temperatura de 25 a 175 °C.

Existen estudios de las bandas de absorción de otras bases conjugadas de alcoholes aromáticos como el fenolato [73, 74] y el naftolato [75, 76] en diferentes solventes, en los que se observa un corrimiento hacia mayores longitudes de onda de la banda de absorción a medida que la polaridad del solvente disminuye. Este efecto fue atribuido a una redistribución de la carga negativa del anión causada por la excitación. Esta redistribución de carga hace que en el estado excitado la carga negativa no se encuentre predominantemente sobre el oxígeno, sino distribuida en todo el ion y por lo tanto sea menos estabilizado por su interacción con las moléculas dipolares de solvente que el estado fundamental, dando como consecuencia una disminución de la energía

de la transición electrónica al bajar la polaridad del solvente, y por lo tanto la banda de absorción se corre hacia mayores longitudes de onda. Xiang *et al.* [56] estudiaron el 2-naftol en agua hasta 400 °C. Observaron que el espectro de absorción del anión naftolato se corre a mayores longitudes de onda a medida que la temperatura aumenta. Esto está de acuerdo con lo que se observó para el 4-metilfenolato. Xiang *et al.* atribuyeron este corrimiento de la banda de absorción del naftolato a que en agua las principales interacciones entre el anión y el solvente son del tipo puente de hidrógeno. Dado que al excitarse el anión, su densidad de carga electrónica se deslocaliza haciendo que la densidad de carga sobre el oxígeno disminuya, el estado excitado es menos estabilizado por interacciones puentes de hidrógeno que el fundamental. Al aumentar la temperatura, el número de uniones puentes de hidrógeno en el agua disminuye [56, 57, 77], por lo que la diferencia de energía entre la estabilización por solvente de los estados fundamental y excitado disminuye, haciendo que el pico de absorción de anión se corra a menores energías, es decir, mayores longitudes de onda.

De acuerdo a la ley de Lambert-Beer la absorbancia de una solución está dada por:

$$A(\lambda) = \sum_k \epsilon_k(\lambda) c_k l \quad (3.7)$$

donde c_i es la concentración molar de la especie k , $\epsilon_k(\lambda)$ es su absorptividad molar a la longitud de onda λ y l es el largo del camino óptico.

En el intervalo de longitudes de onda analizados, las únicas especies que absorben luz son el 4-metilfenol y su base conjugada, el 4-metilfenolato. La absorbancia de una solución resulta entonces:

$$A(\lambda) = \epsilon_{HA}(\lambda)(1 - \alpha)lc + \epsilon_{A^-}(\lambda)\alpha lc \quad (3.8)$$

donde ϵ_{HA} y ϵ_{A^-} son las absorptividades molares del 4-metilfenol y del 4-metilfenolato respectivamente, y α es el grado de disociación del 4-metilfenol, que queda definido por:

$$\alpha = c(A^-)/c = m_{A^-}/m \quad (3.9)$$

donde $c(A^-)$ representa la concentración molar y m_{A^-} la concentración molal en equilibrio de 4-metilfenolato, y c y m las concentraciones molar y molal total de 4-metilfenol en solución, respectivamente.

La figura 3.4 muestra espectros de mezclas acuosas de distintas relaciones de 4-metilfenol y su base conjugada, en distintas condiciones de presión y temperatura. El cambio en el espectro a medida que el grado de disociación cambia se ve claramente en la figura.

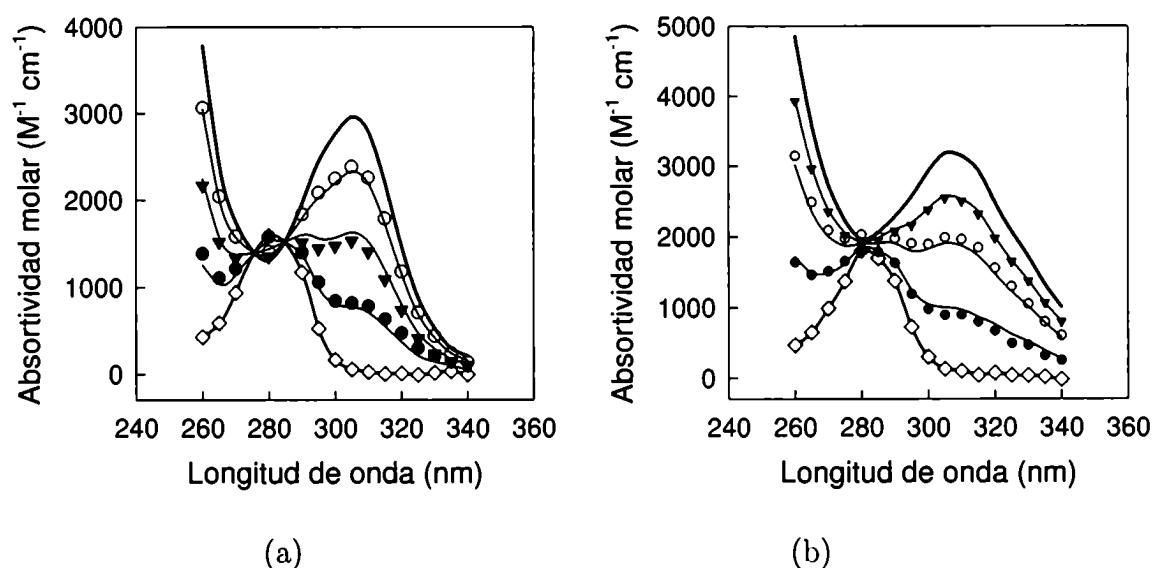


Figura 3.4: Espectros de absorción de algunas de las mezclas acuosas 4-metilfenol e hidróxido de sodio. La línea sólida corresponde al espectro de absorción calculado del 4-metilfenolato (a) a 149,94 °C y 3,61 MPa, \diamond : $\alpha = 0$, \bullet : $\alpha = 0,31$, \blacktriangledown : $\alpha = 0,68$, \circ : $\alpha = 0,83$; (b) a 175,86 °C y 4,57 MPa, \diamond : $\alpha = 0$, \bullet : $\alpha = 0,19$, \circ : $\alpha = 0,44$, \blacktriangledown : $\alpha = 0,70$)

3.3.4. Procedimiento de cálculo

A partir de los espectros de absorción de las distintas mezclas acuosas de 4-metilfenol e hidróxido de sodio es posible obtener información sobre el equilibrio de disociación del 4-metilfenol. Se calcularon los cocientes de concentración del equilibrio isoculombico para cada condición de presión, temperatura y fuerza iónica estudiada, comparando

los espectros de absorción de las diferentes mezclas.

Durante el cálculo fue necesario conocer el cociente de concentraciones de la autoprotólisis del agua en las condiciones del experimento. Se utilizó el valor publicado por Palmer *et al.* [21], que estudió este equilibrio hasta 250 °C en soluciones de trifluorometanosulfonato de sodio, la sal que se utilizó en este experimento para fijar la fuerza iónica.

El ajuste de datos se hizo utilizando un método similar al de Levenberg-Marquardt [78] para sistemas no lineales. Se tomó como parámetro ajustable el valor del cociente de concentraciones del equilibrio isoculombico (Q_{iso}). El cálculo comienza con un valor inicial de Q_{iso} , que corresponde a su valor a 25 °C. Con este valor, el valor del cociente de concentraciones de la autoprotólisis del agua, y los valores de las concentraciones analíticas de los componentes de la solución, es posible calcular la concentración molal de todas las especies en solución, a partir de resolver el sistema de ecuaciones que incluyen los cocientes de concentraciones de los equilibrios en solución y los balances de masa y carga.

A partir de estos valores se calculó la absorbancia de las soluciones (A_i^{calc}). Para esto fue necesario calcular el grado de disociación del 4-metilfenol en equilibrio, su concentración molar total y la absorptividad molar del 4-metilfenolato, para experimentos a temperaturas mayores a 100 °C (ver sección 3.3.3).

El grado de disociación del 4-metilfenol se calculó de acuerdo a la ecuación 3.9.

La molalidad de una solución y su concentración molar se relacionan por medio de la densidad, por lo que fue necesario calcular las densidades de las distintas soluciones en las condiciones de medición. Esto se hizo de acuerdo con:

$$\rho = \rho_0 \frac{1 + \sum_k m_k Mr_k}{1 + \sum_k m_k V_k(I) \rho_0} \quad (3.10)$$

donde ρ_0 es la densidad del agua pura en esas condiciones de presión y temperatura [79], Mr_k es la masa molar del compuesto k , m_k es su molalidad en solución y V_k es su volumen parcial molar. Los volúmenes parciales molares $V_k(I)$ fueron calculados para

las soluciones binarias a la misma fuerza iónica del experimento, es decir, sin tener en cuenta el término de mezcla. Para el NaCF_3SO_3 se utilizaron los valores publicados por Xiao *et al.* [80], para el hidróxido de sodio el valores publicados por Svarc *et al.* [81] y para el 4-metilfenol los valores publicados por Hnědkovský *et al.* [82]. Al no haber información publicada, el volumen parcial molar del cresolato de sodio fue medido en nuestro laboratorio [83].

La absorptividad molar del 4-metilfenolato para temperaturas mayores a 75 °C se calculó como un promedio entre los valores extrapolados para cada solución de acuerdo con:

$$\epsilon_{A^-}(\lambda) = \frac{1}{n_{sol}} \sum_{i=1}^{n_{sol}} \frac{\epsilon_i(\lambda) - \epsilon_{HA}(\lambda)(1 - \alpha_i)}{\alpha_i} \quad (3.11)$$

donde n_{sol} es el número de soluciones cuya densidad óptica se midió en el experimento. En un principio los valores de $\epsilon_{A^-}(\lambda)$ calculados a partir de distintas soluciones son muy distintos entre sí, pero a medida que los cálculos van llegando a convergencia, y Q_{iso} se va acercando a su valor verdadero, los valores de $\epsilon_{A^-}(\lambda)$ se van acercando entre sí.

A partir del grado de disociación del 4-metilfenol, de su concentración molar analítica y del valor de absorptividad molar del 4-metilfenolato, fue posible entonces calcular la absorbancia de cada solución para cada longitud de onda de acuerdo a la ecuación 3.8. Estos valores fueron comparados con los valores experimentales correspondientes para obtener la siguiente función de mérito:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n_{sol}} \sum_{\lambda} [A_i(\lambda)^{exp} - A_i(\lambda)^{calc}]^2 \quad (3.12)$$

donde $A_i(\lambda)^{exp}$ es la absorbancia de la solución i medida a la longitud de onda λ y $A_i(\lambda)^{calc}$ es la calculada. Se calcularon incrementos δQ_{iso} en el valor de Q_{iso} de acuerdo a:

$$\delta Q_{iso} = \frac{1}{n_{sol} n_{\lambda}} \sum_{i=1}^{n_{sol}} \sum_{\lambda} [A_i(\lambda)^{exp} - A_i(\lambda)^{calc}] \left[\frac{\partial A_i(\lambda)}{\partial Q_{iso}} \right]^{-1} \quad (3.13)$$

donde

$$\frac{\partial A_i(\lambda)}{\partial Q_{\text{iso}}} = \frac{\partial A_i(\lambda)}{\partial \alpha_i} \frac{\partial \alpha_i}{\partial Q_{\text{iso}}}$$

y $\partial Q_{\text{iso}}/\partial \alpha$ y $\partial \alpha/\partial (A_i(\lambda))$ se calculan analíticamente.

Se repitió este procedimiento hasta minimizar el valor de χ^2 . La figura 3.5 muestra un diagrama de flujo del procedimiento de cálculo utilizado para obtener el valor de los cocientes de concentraciones para cada temperatura, presión y fuerza iónica. Se obtuvieron entonces los valores de Q_{iso} para cada condición de temperatura, presión y fuerza iónica, que se informan en la tabla 3.1.

Tabla 3.1: Cocientes de concentraciones del equilibrio isoculombico obtenidos por medio del ajuste de los espectros de absorción medidos experimentalmente

Temperatura °C	Presión MPa	$10^3 I$ mol kg ⁻¹	$\log Q_{\text{iso}}$
25,00	0,10	0,628	3,66
25,00	0,10	108	3,43
70,25	1,42	5,77	3,07
69,35	4,72	34,3	3,2
75,25	1,52	106	3,09
100,48	3,30	3,36	2,89
100,13	4,73	33,2	2,51
101,45	3,42	106	2,6
126,27	4,76	33,2	2,35
126,74	3,44	106	2,31
148,73	3,31	10,4	2,17
145,34	4,83	35,4	2,27
149,95	3,61	106	2,17
174,86	4,57	10,4	2,14

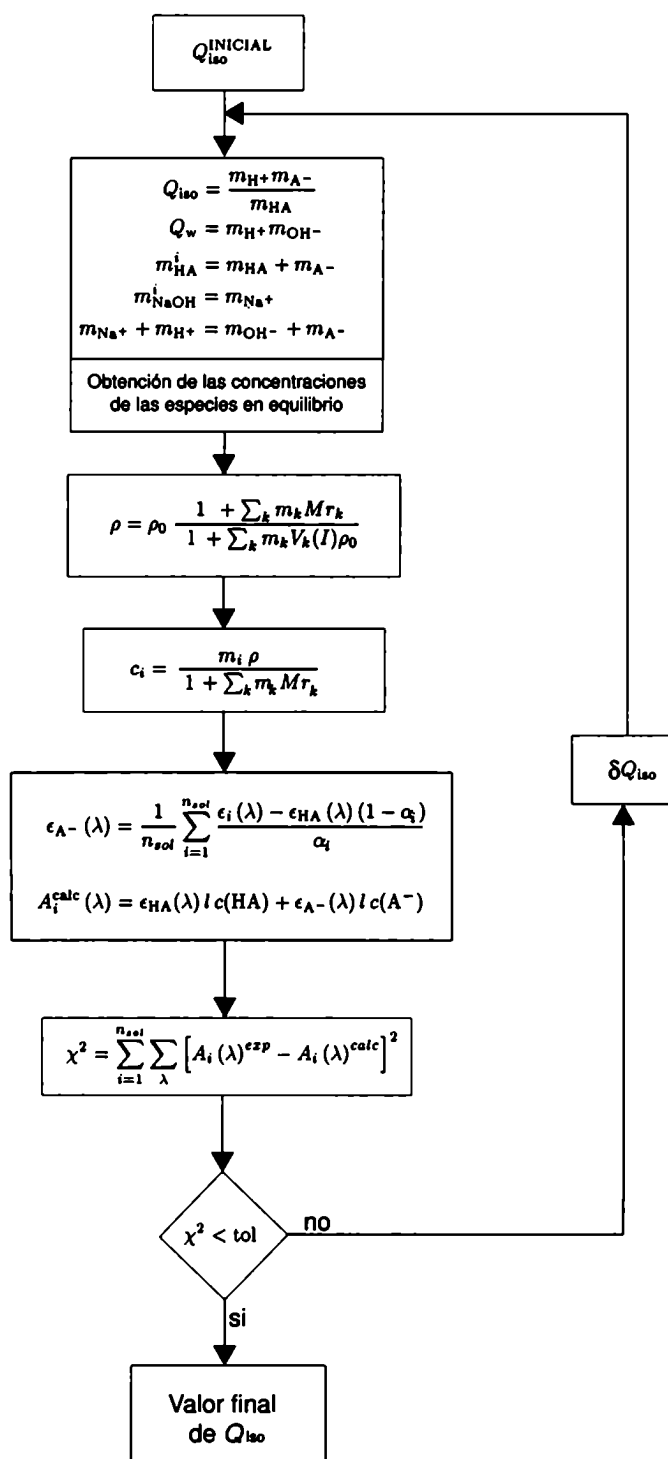


Figura 3.5: Diagrama de flujo del procedimiento de cálculo utilizado para obtener el valor de los cocientes de concentraciones para cada temperatura, presión y fuerza iónica.

3.3.5. Dependencia en temperatura, presión y fuerza iónica

El cociente de concentraciones del equilibrio isoculombico a cada temperatura, presión y fuerza iónica se puede expresar como:

$$\begin{aligned} \ln Q_{\text{iso}}(T, p, I) = & \ln K_{\text{iso}}(T_r) + \frac{\Delta H^\circ(T_r)}{R} \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T} \right) \\ & + \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \left[\ln\left(\frac{T}{T_r}\right) + T_r \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \right] \\ & - \frac{\Delta V^\circ}{RT} (p - p_r) - 2 \Delta B I \end{aligned} \quad (3.14)$$

donde $T_r = 298,15$ K, es la temperatura de referencia, $\Delta B = B_{\text{Na,A}} - B_{\text{Na,OH}}$ y ΔC_p° , la capacidad calorífica isobárica de la reacción, se consideró como independiente de la temperatura. Esto es especialmente válido para reacciones isoculombicas. La figura 3.6 fue publicada por Mesmer *et al.* [23] y muestra la dependencia en temperatura del cambio en la capacidad calorífica para las reacciones de ionización ($\Delta C_p^\circ(i)$) del agua, amoníaco acuoso, ciclohexilamina acuosa y dióxido de carbono acuoso, así como los ΔC_p° para las reacciones isoculombicas de estos mismos ácidos, que están dados por [$\Delta C_p^\circ = \Delta C_p^\circ(i) - \Delta C_p^\circ(w)$] donde $\Delta C_p^\circ(w)$ es el cambio de capacidad calorífica de la reacción de autoprotólisis del agua. Para todos los casos se observa que el $\Delta C_p^\circ(i)$ tiende a menos infinito cuando la temperatura se acerca al punto crítico del agua, mientras que el ΔC_p° de la reacción isoculombica es pequeño y poco sensible a la temperatura. Mesmer *et al.* [23, 84] atribuyen esto al hecho de que sólo hay un pequeño cambio en electrostricción en las reacciones isoculombicas. Por otro lado, en las reacciones de ionización, se generan dos cargas en solución y esto influye fuertemente en el comportamiento de la solución.

Este cambio en la variación de la capacidad calorífica de la reacción de ionización se ve amplificado en las cercanías del punto crítico del agua (ver figura 3.6). Este hecho está relacionado con la gran diferencia en el entorno de las moléculas de agua que se encuentran en las esferas de solvatación de los iones con respecto a las moléculas de agua que se hallan en el seno de la solución, diferencia que se hace mayor en las

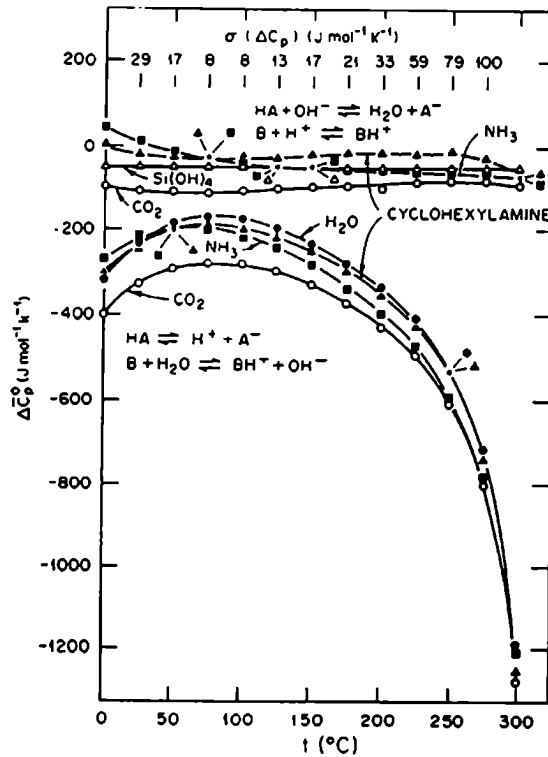


Figura 3.6: ΔC_p° en función de la temperatura para reacciones de ionización de agua, ciclohexilamina, $\text{CO}_2(\text{ac})$ y $\text{NH}_3(\text{ac})$ y para las reacciones isoculómbicas de los últimos tres y de $\text{Si}(\text{OH})_4(\text{ac})$. Figura publicada por Mesmer *et al.* [23].

cercanías del punto crítico. Este cambio no se observa en el equilibrio isoculómbico ya que el entorno de las moléculas de solvente es similar en reactivos y productos.

En la ecuación 3.14 ΔV está dado por:

$$\Delta V^\circ = V^\infty(\text{NaA}) + V^*(\text{H}_2\text{O}) - V^\infty(\text{HA}) - V^\infty(\text{NaOH}) \quad (3.15)$$

El volumen parcial molar de las especies $V(\text{MX})^\infty$ [81, 82, 83] y el volumen molar del agua pura $V^*(\text{H}_2\text{O})$ [79] fueron calculados [23] en función de la temperatura usando datos publicados. Las otras cuatro variables termodinámicas en la ecuación 3.14 fueron usadas como parámetros variables en el proceso de ajuste.

Tabla 3.2: Cantidades termodinámicas de los equilibrios (I) y (II) a 25 °C y 0.1 MPa. Los errores informados corresponden a la desviación estándar de los parámetros en el ajuste global de la ecuación 3.14.

	Equilibrio isoculombico	Equilibrio de ionización
$\log K$	$3,65 \pm 0,01$	$-10,36 \pm 0,03$
$\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$-30,25 \pm 6$	$25,55 \pm 6$
$\Delta C_p^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	57	-174
$\Delta B / \text{kg mol}^{-1}$	$0,56 \pm 0,9$	—
$\Delta S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	-31,62	-112,54

Los valores de Q_{iso} fueron utilizados para calcular los mejores valores de $\ln K_{\text{iso}}(T_r)$, $\Delta H^\circ(T_r)$, ΔC_p° y ΔB en la ecuación 3.14. De acuerdo a las ecuaciones:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

se calculó el cambio de entropía de la reacción isoculombica. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 3.2.

3.4. Discusión

A partir de los valores calculados para las propiedades termodinámicas del equilibrio isoculombico del 4-metilfenol y de valores publicados de las propiedades del agua [21, 42] es posible calcular los valores de constante de ionización del 4-metilfenol y demás propiedades termodinámicas. Los valores de constantes de equilibrio, cocientes de concentraciones, entalpías y entropías de reacción en función de la temperatura y fuerza iónica están informados para ambos equilibrios en las tablas 3.2, 3.3 y 3.4.

La figura 3.7 muestra los valores de la constantes de los equilibrios de ionización e isoculombicos en función de la inversa de la temperatura. Las pendientes de las curvas

Tabla 3.3: Valores calculados de la propiedades termodinámicas del equilibrio isoculombico en función de la temperatura a 0,1 MPa

T °C	$\log K_{\text{iso}}$	$\log K_{\text{a}}$	$\Delta_{\text{iso}}H$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{a}}H$ kJ mol ⁻¹
25	3,658	-10,34	-30,25	25,56
50	3,254	-10,02	-28,83	21,84
75	2,926	-9,79	-27,40	18,89
100	2,657	-9,62	-25,98	16,05
125	2,435	-9,49	-24,55	12,87
150	2,250	-9,41	-23,13	8,94
175	2,097	-9,36	-21,70	3,99

están relacionadas con el cambio de entalpía de la reacción correspondiente, mientras que la curvatura se relaciona con el cambio de capacidad calorífica de la reacción. Tal como se esperaba y de acuerdo a lo discutido hasta el momento, se observa que la curvatura es mayor para el caso del equilibrio de ionización que para el isoculombico.

En la tabla 3.3 se observa que a medida que la temperatura aumenta $\log K_{\text{a}}$ aumenta, por lo que la reacción de ionización del 4-metilfenol es endotérmica, indicando que la energía necesaria para romper la unión O-H en este ácido, relativamente débil, es mayor que la que se libera por solvatación de los iones resultantes. Para explicar la disminución de la entalpía de esta reacción con la temperatura, que se observa en la tabla 3.3, es necesario conocer como varía la energía de solvatación de los iones con la temperatura. Cobble y Murray [85] midieron energías de solvatación de NaCl, CuCl₂, Na₂SO₄, y CoCl₂ en agua alta temperatura, y observaron que la entalpía de solvatación de los iones se hace más exotérmica cuando la temperatura aumenta, indicando una mayor interacción ion-solvente debido a que disminuye la constante dieléctrica del agua, de forma tal que en la capa de hidratación se incluye un mayor número de moléculas de agua. Es decir que la energía de solvatación aumenta cuando la temperatura aumenta. Por lo tanto, al aumentar la temperatura, resulta más importante la contribución

Tabla 3.4: Valores de cocientes de concentración de los equilibrios a 0,1 MPa de presión y distintas fuerzas iónicas y temperaturas.

T (°C)	$\log Q_{\text{iso}}$	$\log Q_{\text{a}}$
$I = 0,05 \text{ mol kg}^{-1}$		
25	3.63	-10.19
50	3.23	-9.86
75	2.9	-9.62
100	2.63	-9.43
125	2.41	-9.29
150	2.23	-9.19
175	2.07	-9.11
$I = 0,10 \text{ mol kg}^{-1}$		
25	3.61	-10.16
50	3.21	-9.83
75	2.88	-9.59
100	2.61	-9.4
125	2.39	-9.25
150	2.2	-9.14
175	2.05	-9.06

exotérmica a la entalpía de la ionización, dando como resultado una disminución en su valor.

Por otro lado, resulta muy interesante analizar el equilibrio entre el 4-metilfenol y su base conjugada en términos de la reacción isoculombica, ya que podremos obtener información más detallada sobre la solvatación de las especies en solución.

En la tabla 3.3 se informaron los valores del cambio de entalpía de la reacción isoculombica. Estos valores son negativos y decrecientes en valor absoluto con la temperatura. Para interpretar el cambio de entalpía de reacción, resulta útil separar dos contribuciones al cambio de entalpía de la misma. Por un lado la contribución debida a la diferencia entre la acidez del 4-metilfenol y la del agua, y por otro lado, la

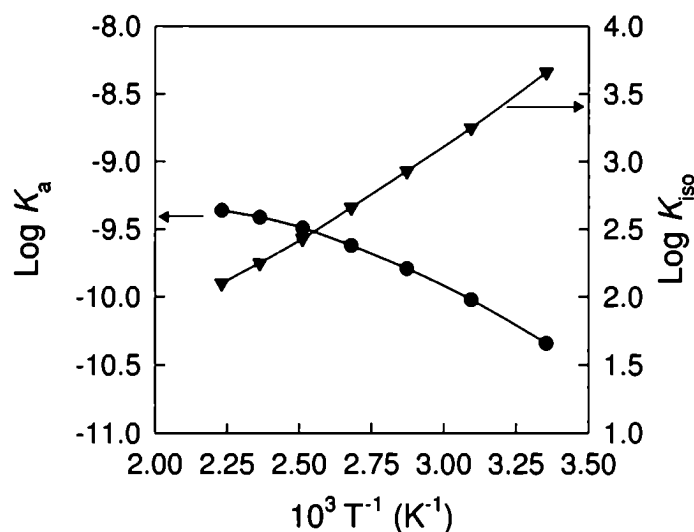


Figura 3.7: Logaritmo de las constantes de los equilibrios de ionización (●) e isoculombico (▼) en función de la inversa de la temperatura.

contribución debida a la diferente solvatación entre reactivos y productos. La primer contribución es grande y exotérmica, ya que el 4-metilfenol es un ácido más fuerte que el agua, por lo que la energía de unión del H-O en el agua es más fuerte que la correspondiente unión en el 4-metilfenol. Por el contrario, la segunda contribución es pequeña, ya que se trata de una reacción isoculombica y no existen grandes diferencias en la solvatación de reactivos y productos. Se espera también que esta contribución sea endotérmica, ya que la energía liberada en el proceso de solvatación del ion oxhidrilo es mayor que la correspondiente al 4-metilfenolato debido al menor tamaño del oxhidrilo, lo que implica un mayor número de moléculas en la capa de hidratación del mismo. Esto está de acuerdo con los resultados de Balbuena *et al.* [86, 87] que calcularon por medio de simulaciones por dinámica molecular la energía de solvatación de distintos iones en agua en condiciones ambiente y en agua supercrítica. Compararon las energías de solvatación del oxhidrilo y el anión cloruro y observaron que la energía de solvatación del cloruro es menor en valor absoluto que la del oxhidrilo, y además que el número

de moléculas de agua de hidratación es mayor para el oxhidrilo que para el cloruro, tal como se observa en la figura 3.8, publicada por ellos [86], que muestra las densidades locales $\rho_{ij}(r)$ en función de la distancia. $\rho_{ij}(r)$ se define como el producto de la función de distribución radial $g_{ij}(r)$ y la densidad en el seno de la solución. En la figura 3.8 el gráfico (a) representa la densidad local de oxígeno del agua alrededor del oxígeno de un ion oxhidrilo, y el gráfico (b) la densidad local de oxígeno del agua alrededor de un ion cloruro. El área bajo el primer pico está relacionada con el número de moléculas que se encuentran en la primer capa de solvatación, y tal como se observa, es mayor para el caso del ion oxhidrilo.

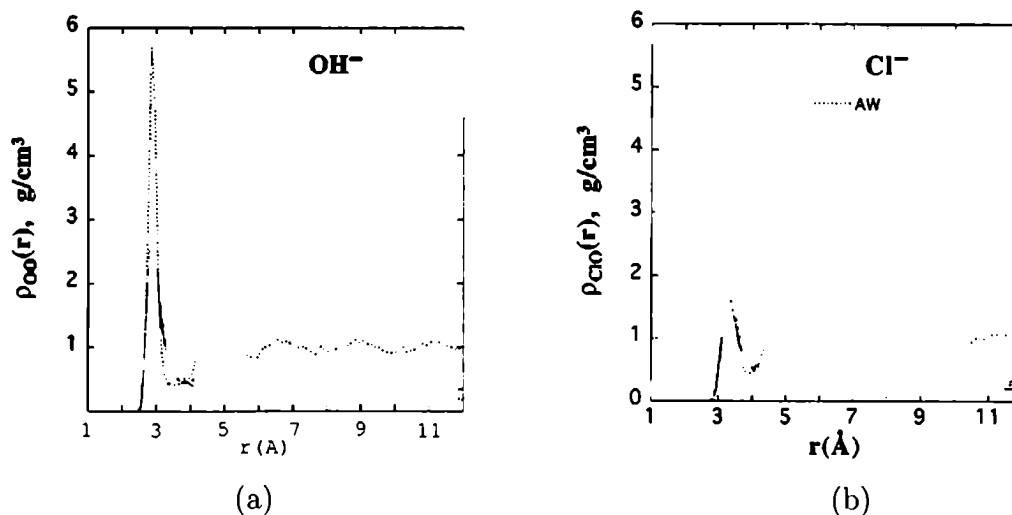


Figura 3.8: Función de distribución radial ion-oxígeno del agua en función de la distancia. AW: agua en condiciones ambiente. Figura publicada por Balbuena *et al.* [86].

De acuerdo a los resultados, y como era de esperar, de estas dos contribuciones, la exotérmica es más importante por lo que los valores de $\Delta_{\text{iso}}H$ son menores a cero.

Para explicar el descenso en valor absoluto del $\Delta_{\text{iso}}H$ con la temperatura es necesario nuevamente recurrir a la dependencia de la solvatación de reactivos y productos con la temperatura. Tal como se presentó anteriormente, la energía de solvatación aumen-

ta con la temperatura. Tal como se concluyó anteriormente, la energía liberada en el proceso de solvatación del ion oxhidrilo es mayor que la del ion 4-metilfenolato. Esto implica que tanto el oxhidrilo como el 4-metilfenolato aumentan su capa de solvatación cuando la temperatura aumenta, sin embargo, se espera que el aumento sea más marcado en el oxhidrilo debido a su menor tamaño. Por lo tanto a medida que la temperatura aumenta, la diferencia en las energías de solvatación del 4-metilfenol y el oxhidrilo aumenta, por lo que la contribución endotérmica al $\Delta_{\text{iso}}H$ sería mayor, dando como resultado un aumento en su valor (menor valor absoluto).

Resulta interesante comparar el valor de cambio de entalpía obtenido para el 4-metilfenol con los valores obtenidos para ácidos molecularmente similares, como el 2-naftol. Las cantidades termodinámicas que caracterizan el 2-naftol fueron estudiadas por Xiang y Johnston [56] y por Park *et al.* [68] que obtuvieron 24,33 kJ mol⁻¹ y 21,68 kJ mol⁻¹ respectivamente para la entalpía de ionización a 25 °C. Estos valores son similares a los obtenidos para el 4-metilfenol, como era de esperar. Combinando estos valores con la entalpía de ionización del agua, es posible calcular el cambio de entalpía para las reacciones isoculómbicas a 25°C. Se compararon estos valores con los obtenidos por Read [70] para ácidos más fuertes, como el ácido benzoico y el acético. La tabla 3.5 muestra los distintos valores de $\Delta_{\text{iso}}H$ a 25 °C. Se observa que los ácidos más fuertes tienen un $\Delta_{\text{iso}}H$ más exotérmico, debido a que es mayor la diferencia entre las entalpías de unión del protón en el ácido y en el agua.

También es válido comparar los valores de ΔC_p para la reacción de ionización de estos mismos ácidos débiles a 25 °C. Para el 2-naftol son -189 J K⁻¹mol⁻¹ [56] y -116 J K⁻¹mol⁻¹ [68]; para el 4-metilfenol, utilizando el valor informado para agua, se obtuvo un valor de $\Delta C_p(25 \text{ °C}) = -174 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Todos estos valores son muy similares, como cabe esperar.

En este trabajo se estudió en temperatura y fuerza iónica el equilibrio ácido-base de un ácido débil que puede ser utilizado como indicador de pH hasta 175 °C. Además,

Tabla 3.5: Valores de $\Delta_{\text{iso}}H$ a 25 °C para distintos ácidos, medidos en el presente trabajo, e informados en bibliografía.

Ácido	$\Delta_{\text{iso}}H^\circ$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_a H^\circ$ kJ mol ⁻¹
4-metilfenol ¹	-30,25	25,56
2-naftol ²	-31,48	24,33
2-naftol ³	-34,13	21,68
Ácido benzoico ⁴	-55,91	-0,1
Ácido acético ⁴	-56,61	-0,8

¹este trabajo, ²Xiang *et al.*[56], ³Park *et al.*[68], ⁴Read[70]

a partir de las mediciones se obtuvo información sobre las propiedades termodinámicas del equilibrio. A partir de la interpretación de este equilibrio como isoculombico fue posible interpretar los datos en función de la solvatación de reactivos y productos.

Capítulo 4

Estudio de la asociación iónica de cobre (II) y sulfato en solución acuosa.

4.1. Introducción

4.1.1. Modelos de continuo. Asociación iónica.

En el capítulo 1 se describió el modelo de Debye-Hückel para soluciones de electrolitos. Tal como se señaló allí, este modelo resulta muy útil para describir soluciones acuosas diluidas de electrolitos monovalentes en condiciones ambientales. Sin embargo falla, aún a muy bajas concentraciones, para soluciones acuosas de electrolitos con iones de mayor carga, donde las interacciones coulombicas entre los iones son mayores. Esto se debe a que el modelo de Debye-Hückel linealiza la función de distribución de Poisson-Boltzmann, tal como fue señalado en el capítulo 1. Esta aproximación es válida solamente cuando la energía de interacción entre los iones es pequeña respecto a su energía térmica, lo que no ocurre en soluciones de electrolitos con iones doble o

triplemente cargados. El modelo de Debye-Hückel falla, entonces, al no considerar la posibilidad de que algún ion de la atmósfera iónica se acerque suficientemente al ion central de carga opuesta, de forma tal que su energía traslacional no sea tan alta como para que siga su trayectoria independiente en la solución. En consecuencia, la verdadera población de iones cercanos al ion central, de carga opuesta al mismo, es mucho mayor a lo predicho por el modelo de Debye-Hückel.

El concepto de asociación iónica, introducido por Bjerrum en 1926 [88], es un método simple y autoconsistente que sirve para tratar este tipo de comportamiento y considera que cuando dos iones de cargas opuestas están lo suficientemente cerca como para que la energía de atracción mutua sea bastante mayor a la energía térmica de los mismos, se forma una nueva entidad en la solución: el par iónico.

Dos iones adyacentes pueden ser considerados par iónico cuando sobreviven juntos un tiempo suficientemente grande como para llegar a ser una entidad cinética reconocible en solución.

La figura 4.1 fue publicada por Pitzer [89] para un electrolito 2:2 de concentración 0,625 molar en agua a 25 °C y muestra la densidad de carga radial opuesta $[(R/a)^2(g_{+-} - g_{++})]$ al catión central en función de (R/a) , donde R es la distancia al ion central y $a = 0,42$ nm, es la distancia de máxima aproximación entre iones. Los círculos unidos por una línea sólida representan los valores obtenidos por Valleau *et al.* [8] por medio de cálculos Monte Carlo (MC). Valleau *et al.* hicieron sus cálculos utilizando el modelo primitivo con iones de igual diámetro ($a = 0,42$ nm), es decir, modelaron el solvente como un dieléctrico continuo y los iones como esferas duras cargadas. Tomaron la energía de interacción entre iones como infinito para distancias menores a a , y dada por la ley de Coulomb para distancias mayores a a .

La línea de trazos representa los valores obtenidos utilizando el formalismo de Debye-Hückel suponiendo ionización completa del electrolito.

Surge del gráfico que la población de electrolitos de carga opuesta al ion central, en

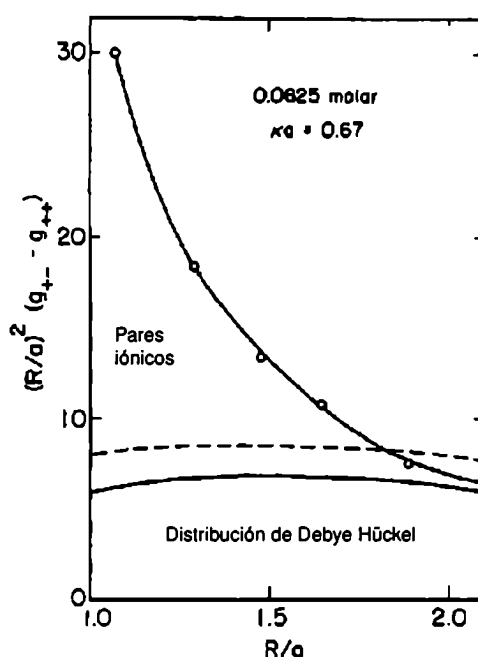


Figura 4.1: Densidad de carga radial opuesta $[(R/a)^2(g_{+-} - g_{++})]$ para un electrolito 2:2 de concentración 0,625 molar en agua a 25 °C. R : distancia al ion central; a : distancia de máxima aproximación entre iones (0,42 nm); círculos unidos por línea sólida: valores obtenidos por Valteau *et al.* [8] por cálculos Monte Carlo (MC). Línea de trazos: formalismo de Debye-Hückel suponiendo disociación completa del electrolito; línea sólida inferior: Debye-Hückel suponiendo equilibrio de asociación iónica. Figura publicada por Pitzer [89].

las cercanías del mismo, es bastante mayor a lo predicho por el formalismo de Debye-Hückel.

La línea sólida inferior representa la densidad de carga calculada según la teoría de Debye-Hückel cuando se considera equilibrio de asociación iónica. La diferencia entre las curvas sólidas está relacionada con la fracción del total de los iones que forman pares iónicos en la solución.

Como conclusión, el modelo de Debye-Hückel y aquellos que surgen como extensiones de él, no describirán adecuadamente las soluciones de iones polivalentes. Deberá considerarse un equilibrio de asociación iónica entre los electrolitos para describir

correctamente el comportamiento de estas soluciones.

Por otro lado, consideremos los modelos que se basan en aproximaciones a la ecuación integrada de Orstein-Zernicke y que fueron descritos en el capítulo 1. De estos modelos, la aproximación de cadena hiper-reticulada (*Hypernetted-chain*, HNC) es capaz de describir el comportamiento de soluciones de electrolitos polivalentes sin necesidad de suponer un equilibrio de asociación iónica. Sin embargo, la aproximación esférica media (*Mean Spherical Approximation*, MSA), no es capaz de hacerlo. Tal como se mencionó en el capítulo 1, para resolver la ecuación de Orstein-Zernicke, HNC supone la función de correlación directa c_{ij}

$$c_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1 - \ln g_{ij}(r) - \beta u_{ij}(r)$$

mientras que MSA la toma como

$$c_{ij}(r) = -\beta u_{ij}(r)$$

La diferencia entre estas dos condiciones es que MSA *lineariza* la función de correlación directa entre iones. Esta condición no se cumple para electrolitos altamente cargados ya que cerca de los iones existe una alta fuerza de interacción entre ellos, y el verdadero valor de la función de correlación directa se aleja apreciablemente del predicho por MSA. En consecuencia, se concluye que para describir el comportamiento de soluciones de iones polivalentes por medio de MSA, es necesario suponer la existencia del equilibrio de asociación iónica como fuera el caso del tratamiento de Debye-Hückel.

El formalismo de Pitzer, o aproximación de interacciones específicas, fue descrito en el capítulo 1. Las ecuaciones de Pitzer son capaces de describir la asociación iónica por medio de los coeficientes de interacción específica. El formalismo de Pitzer incluye un nuevo coeficiente, $\beta^{(2)}$ en el ajuste de la dependencia con la fuerza iónica del segundo coeficiente de virial para electrolitos 2:2.

$$B_{M,X} = \beta^{(0)} + \beta^{(1)}g(\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)}g(\alpha_2 I^{1/2})$$

donde $g(x) = 2[1 - (1 - x)\exp(-x)]x^2$, α_1 y α_2 son constantes. De acuerdo a Pitzer [19] el parámetro $\beta^{(2)}$ está relacionado con la constante del equilibrio de asociación.

Es posible también, en lugar de agregar este nuevo coeficiente a las ecuaciones de Pitzer, suponer la existencia del equilibrio de asociación iónica en soluciones de electrolitos polivalentes, y aplicar el formalismo de Pitzer a los iones libres, tal como se hizo en el presente trabajo.

4.1.2. Pares iónicos separados por solvente y pares iónicos en contacto.

Existen estudios de los pasos involucrados en la formación de pares iónicos. Hay evidencia experimental de la existencia de dos pasos en la formación de los pares iónicos. Un primer paso donde los iones que forman el par iónico están separados por moléculas de solvente (PSS), y un segundo paso donde esta molécula de solvente es desplazada, dejando los iones en contacto (PIC).

La teoría de Bjerrum, como cualquier modelo que trate al solvente como un continuo, es incapaz de describir la diferencia entre PSS y PIC, ya que no considera explícitamente la interacción entre los iones y las moléculas de solvente. En solución acuosa, los iones se hallan hidratados. En particular, en soluciones de electrolitos polivalentes, la energía de interacción entre los iones y las moléculas de agua de hidratación es alta. En el proceso de formación de un par iónico a partir de los iones en solución, la energía de interacción coulombica aumenta y es favorable al proceso. Por el contrario, al formarse el par iónico, se perderán algunas moléculas de la capa de hidratación de los iones y este proceso es entálpicamente desfavorable a la formación del par iónico. Es la competencia entre estas dos tendencias lo que lleva a la existencia de PSS.

4.1.3. Equilibrio en estudio

En este trabajo se estudió el equilibrio de asociación de cobre (II) y sulfato en solución acuosa a alta temperatura y presión. Existen varios trabajos en los que se ha estudiado este equilibrio en condiciones ambientes. Brown y Prue [90] lo hicieron por medio de medidas de descenso crioscópico; Davies *et al.* [91], Prue [92], Matheson [93], y Dadgar *et al.* [94] lo hicieron por espectrofotometría UV. Los primeros tres lo hicieron a temperatura ambiente, mientras que el cuarto hizo medidas entre 10 °C y 40 °C. Hemmes y Petrucci [95], Yokoyama y Yamatera [96] y Ashurst y Hancock [97] también estudiaron este equilibrio por espectrofotometría UV-visible, a temperatura ambiente; Izatt *et al.* [98], Hedwig *et al.* [99] y Powell [100] utilizaron métodos calorimétricos. Los valores de constantes de asociación informados por estos trabajos oscilan entre 100 y 300 para temperatura ambiente, tomando 1 mol kg⁻¹ como estado de referencia, y su valor depende fuertemente del modelo que utilizan para los coeficientes de actividad.

Eigen, Tamm y Maass [101, 102, 103], y Hemmes y Petrucci [95, 104] utilizaron métodos de absorción de ultrasonido para estudiar la cinética de la asociación de electrolitos 2:2. Encontraron evidencia de la existencia de dos pasos en la formación de los pares iónicos. Un primer paso en el que se forma un PSS, y un segundo paso donde se forma un PIC.

Por otro lado, estudios recientes de relajación dieléctrica de soluciones de electrolitos en agua [105], capaces de distinguir entre los distintos tipos de pares iónicos, evidencian la existencia de PIC y PSS para MgSO₄ acuoso a 25 °C.

Medidas de espectroscopía Raman, sensible a la presencia de PIC, indicaron la presencia de éstos en soluciones de sulfato de metales bivalentes [106, 107]. El análisis de estas medidas, y su comparación con valores de la constante de asociación obtenidos por otros métodos evidencian la existencia de PIC y PSS en solución.

Lo que no ha sido estudiado hasta el momento es el efecto de la temperatura en

electrolitos (2:2) sobre un intervalo amplio.

En el presente trabajo se midieron las constantes del equilibrio de asociación iónica de cobre (II) y sulfato acuosos entre 25 y 200 °C, a 6 MPa de presión. En ese intervalo de temperaturas, las propiedades del agua varían apreciablemente. En particular, la constante dieléctrica del agua cambia de 78, a temperatura ambiente, a 35, a 200 °C. Este cambio influye fuertemente en el equilibrio de asociación iónica, ya que al aumentar la temperatura, la fuerza de interacción entre los iones, principalmente de tipo culómbica, aumentará por efecto de la disminución de la constante dieléctrica del medio. Por otro lado, la energía térmica de los iones aumenta con la temperatura, por lo que la interacción culómbica necesaria para que se forme un par iónico deberá ser mayor. Además, es posible que las interacciones entre los iones y las moléculas de solvente cambien en este ámbito de temperaturas, dando lugar a cambios en la estabilidad relativa de los PSS y PIC.

El método experimental utilizado en este estudio fue espectrofotometría UV-visible. Algunos metales de transición bivalentes, como el cobre (II), tienen una banda de absorción en el espectro ultravioleta que se asigna a una transferencia de carga. Esta banda cambia de posición al formarse un par iónico, de forma tal que es posible, a partir de los espectros de absorción de distintas mezclas de cobre (II) y sulfato acuosos, obtener información sobre su equilibrio de asociación iónica.

4.2. Medidas experimentales

4.2.1. Preparación de las soluciones

Para estas experiencias se prepararon soluciones concentradas de hidróxido de sodio, ácido perclórico, sulfato de cobre, perclorato de cobre, perclorato de sodio, ácido trifluorometanosulfónico (HCF_3SO_3), trifluorometanosulfonato de sodio y trifluorometanosulfonato de cobre, a partir de las cuales, se prepararon las mezclas cuya densidad

óptica se determinó espectrofotométricamente.

Se preparó una solución de hidróxido de sodio aproximadamente 0,1 molal, para ello se diluyó solución aproximadamente 40 % masa en masa de NaOH utilizando agua desionizada y descarbonatada. El procedimiento se realizó bajo atmósfera de nitrógeno y las soluciones de hidróxido de sodio se guardaron en botellas de polietileno presurizadas con nitrógeno, para evitar la carbonatación de las mismas. La concentración de hidróxido de sodio se determinó por titulación ácido-base con biftalato de potasio Merk (P.A.).

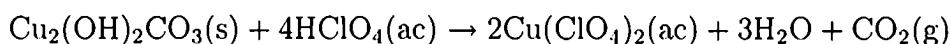
La solución de ácido perclórico se preparó diluyendo ácido perclórico P.A. Merk 70-72 % con agua desionizada. La solución de ácido trifluorometanosulfónico se preparó a partir de ácido trifluorometanosulfónico 99 % Alfa. Estas soluciones fueron tituladas con la solución de hidróxido de sodio.

Las titulaciones ácido-base se realizaron siguiendo el procedimiento detallado en la sección 3.2.1.

La solución de perclorato de sodio se preparó mezclando soluciones de ácido perclórico e hidróxido de sodio de concentración conocida, mientras que la solución de trifluorometanosulfonato de sodio se preparó a partir de soluciones de ácido trifluorometanosulfónico e hidróxido de sodio de concentración conocida. Las concentraciones de sodio y perclorato o trifluorometanosulfonato en solución se calcularon a partir de las masas de solución utilizadas.

La solución de sulfato de cobre fue preparada a partir de sulfato de cobre anhidro P.A. Merk, que fue secado en vacío a 240 °C durante al menos 3 horas antes de ser utilizado. Se pesaron exactamente alrededor de 4 gramos sulfato de cobre y se agregaron alrededor 500 g de agua desionizada.

La solución de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ se preparó a partir de carbonato dibásico de cobre sólido (Alfa) y solución de HClO_4 mediante la reacción



Se pesó una cierta cantidad de la sal y se agregó un pequeño exceso de solución de ácido perclórico. La concentración de perclorato en solución se calculó teniendo en cuenta la masa utilizada de solución de ácido perclórico, mientras que la concentración de cobre se obtuvo por titulación potenciométrica con ácido etilendiamintetracético (EDTA) previamente valorado con la solución de sulfato de cobre.

La solución de trifluorometanosulfonato de cobre se preparó y se determinó su concentración en forma similar a lo realizado para la solución de perclorato de cobre, reemplazando la solución de ácido perclórico por ácido trifluorometanosulfónico.

Las titulaciones de cobre con EDTA se hicieron utilizando, para la detección del punto final, un electrodo de estado sólido sensible a cobre (II) marca Orion, modelo 94-29, conectado a un electrodo de (plata/cloruro de plata) como electrodo de referencia. Se realizaron en una celda termostatzada. Se registró simultáneamente la diferencia de potencial en la celda y masa de EDTA agregada. Para una mejor detección del punto final se utilizó un método similar al empleado en las soluciones ácido-base; cerca del punto final se agregó solución de EDTA diluida 1:5 con respecto a la solución titulante, buscando la máxima pendiente de diferencia de potencial en la celda vs masa de EDTA agregada. Las titulaciones se hicieron por duplicado y se obtuvo una precisión mayor a 1:1000.

A partir de estas soluciones se prepararon, por pesada, las distintas mezclas de perclorato de cobre y sulfato de cobre. A todas las mezclas se agregó una pequeña cantidad de solución de ácido perclórico para evitar la hidrólisis del cobre. La concentración de ácido perclórico variaba entre $5 \cdot 10^{-3}$ y $2 \cdot 10^{-2}$ mol kg^{-1} dependiendo de la temperatura del experimento. También se agregaron cantidades de perclorato de sodio a las mezclas para variar la fuerza iónica. Se prepararon soluciones con fuerzas iónicas entre 0,04 y 0,1 mol kg^{-1} . Se tuvo especial cuidado en que el error en la determinación de las masas de solución fuera menor a 1:1000.

Además se prepararon algunas soluciones donde el anión perclorato fue reempla-

zado por trifluorometanosulfonato, para estudiar la influencia del medio iónico en el equilibrio de asociación. Estas soluciones se estudiaron a temperaturas altas, donde se espera que esta influencia sea mayor.

4.2.2. Condiciones experimentales

Se midieron los espectros de absorción UV-visible de las mezclas en el intervalo de longitudes de onda entre 250 y 400 nm cada 5 nm, variando la temperatura entre 70 y 200 °C y a presiones alrededor de 6 MPa, utilizando el equipo descrito en el capítulo 2. Dado que las soluciones a medir eran ácidas, se eligió la celda de titanio para hacer los experimentos. Antes de cada experimento se burbujeó nitrógeno en las soluciones durante 15 minutos al menos para eliminar el oxígeno disuelto. Se utilizó agua en las condiciones de medición para grabar la línea de base. Cada espectro fue tomado al menos dos veces para asegurar que el sistema era estable.

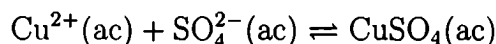
Para temperaturas menores a 50 °C, las medidas se realizaron en un espectrofotómetro comercial de arreglo de diodos Hewlett Packard modelo 8453, usando una cubeta de cuarzo de 1 cm de paso óptico. La temperatura de este sistema se controló con un baño de agua termostático y las medidas se hicieron a presión ambiente. La temperatura de las soluciones fue medida dentro de la cubeta usando un termistor de 5 kohm a 25 °C, calibrado en la escala ITS90.

4.3. Análisis de datos

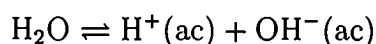
4.3.1. Equilibrios en solución

Para el correcto análisis de los experimentos es necesario tener en cuenta todos los equilibrios que pueden ocurrir en las soluciones estudiadas. El equilibrio en estudio, la

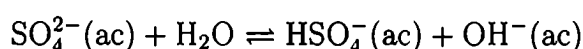
asociación de cobre (II) y sulfato en medio acuoso, puede escribirse como:



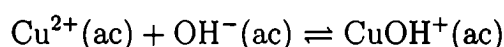
Ya que trabajamos en soluciones acuosas, además de este equilibrio, es necesario considerar la autoprotólisis del agua,



y el equilibrio de hidrólisis del sulfato,



A pesar de trabajar con soluciones ácidas hubo que analizar la posibilidad de que el cobre se hidrolizara de acuerdo a:



Fue necesario, entonces, estimar la concentración de CuOH^+ en solución, especialmente importante a mayores temperaturas, ya que la constante de asociación del CuOH^+ aumenta con la temperatura [108]. Tal como se puede observar en el apéndice B, en las tablas en las que se informan las soluciones preparadas y las absorbancias medidas, al aumentar la temperatura de los experimentos, se aumentó la concentración de ácido en las soluciones, justamente, tratando de minimizar la concentración de CuOH^+ . A partir de la constante de asociación de CuOH^+ calculada de acuerdo a Ziemniak *et al.* [108] y los valores preliminares de la constante de equilibrio de asociación de cobre (II) y sulfato, se estimaron las concentraciones de Cu^{2+} , CuOH^+ y CuSO_4 acuosos para algunas soluciones de concentración similar a las que se usaron en los experimentos, en las condiciones experimentales. Los resultados se informan en la tabla 4.1.

A temperaturas menores a 150 °C, la concentración de CuOH^+ calculada fue menor al 1 % de la concentración de cobre total. A partir de esta temperatura, la concentración de CuOH^+ comenzaba a ser considerable, y llegaba a ser un 4 % de la concentración de cobre total a 200 °C. Por lo tanto, el equilibrio de hidrólisis del cobre (II) fue tenido en cuenta para el cálculo de las concentraciones de las especies en equilibrio en solución.

Tabla 4.1: Concentraciones de Cu^{2+} , CuOH^+ y CuSO_4 en soluciones de concentraciones similares a aquellas cuya densidad óptica se midió experimentalmente. Valores calculados a distintas temperaturas.

Concentraciones analíticas (10^3 mol kg^{-1})									
	sol 1	sol 2	sol 3	sol 4	sol 5	sol 6	sol 7	sol 8	sol 9
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	7,0	3,5	0,0	7,0	3,5	0,0	7,0	3,5	0,0
CuSO_4	0,0	3,5	7,0	0,0	3,5	0,0	0,0	3,5	7,0
HClO_4	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	20	20	20
NaClO_4	0,0	0,0	0,0	100,0	100,0	100,0	0,0	0,0	0,0

Especie	Concentraciones en equilibrio (10^3 mol kg^{-1})								
	sol 1	sol 2	sol 3	sol 4	sol 5	sol 6	sol 7	sol 8	sol 9
Temperatura: 25 °C									
Cu^{2+}	7,0	6,2	5,5	7,0	6,5	6,0	7,0	6,5	6,0
CuSO_4	0,0	0,8	1,6	0,0	0,5	1,0	0,0	0,5	1,0
CuOH^+	$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-8}$
Temperatura: 100 °C									
Cu^{2+}	7,0	5,8	4,5	7,0	6,2	5,4	7,0	6,6	6,1
CuSO_4	0,0	1,2	2,4	0,0	0,8	1,6	0,0	0,4	0,9
CuOH^+	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	$7 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Temperatura: 150 °C									
Cu^{2+}	7,0	5,7	4,0	7,0	6,1	4,9	7,0	6,7	6,2
CuSO_4	0,0	1,2	2,9	0,0	0,9	2,0	0,0	0,3	0,8
CuOH^+	$4 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	10^{-2}
Temperatura: 200 °C									
Cu^{2+}	-	-	-	-	-	-	6,9	6,6	6,2
CuSO_4	-	-	-	-	-	-	0,0	0,2	0,6
CuOH^+	-	-	-	-	-	-	0,1	0,2	0,2

4.3.2. Influencia del medio iónico en los equilibrios en solución

Existe información bibliográfica sobre los equilibrios de autoprotólisis del agua [21, 40, 41], hidrólisis del sulfato acuoso [44, 109], e hidrólisis del cobre (II) [108, 110], a alta temperatura. Esta información fue utilizada para calcular las concentraciones de las especies en equilibrio en las soluciones en estudio.

El equilibrio de autoprotólisis del agua fue ampliamente estudiado. Busey *et al.* [41] lo investigaron experimentalmente en soluciones de cloruro de sodio hasta 300 °C, variando la fuerza iónica del medio hasta 5 molal. Palmer y Drummond [21] lo estudiaron en soluciones de trifluorometanosulfonato de sodio hasta 250 °C y con fuerzas iónicas hasta 0,6 molal. Sweeton *et al.* [40] lo hicieron en soluciones de cloruro de potasio hasta 2,7 molal y 300 °C de temperatura.

En nuestros experimentos, para fijar la fuerza iónica del medio, se necesitaba un anión que no formara complejos con el cobre (II), como ocurre con el cloruro [111], ya que esto hubiera interferido en las medidas. Es por eso que se utilizó perclorato y trifluorometanosulfonato de sodio, aniones no complejantes. Para estudiar la influencia del electrolito utilizado para fijar la fuerza iónica del medio sobre el equilibrio de autoprotólisis del agua, se compararon los estudios de este equilibrio en distintos medios iónicos. Se analizaron los resultados informados con el formalismo de Pitzer, y se calcularon los valores de los coeficientes interacción específica entre los iones.

La expresión para el coeficiente de actividad iónico medio del equilibrio de autoprotólisis del agua en una solución acuosa m molal de MX es:

$$\ln \gamma_{\pm} = f^{\gamma} + m(B_{H,X} + B_{M,OH}) + m^2 B'_{M,X} \quad (4.1)$$

donde f^{γ} es una función de la fuerza iónica, MX representa cloruro de sodio, trifluorometanosulfonato de sodio o cloruro de potasio, $B_{C,A}$ representa el coeficiente de interacción específica entre el catión C^{n+} y el anión A^{m-} , $B'_{C,A}$ es su derivada respecto a la fuerza iónica, y solamente se consideraron las interacciones entre dos iones.

Se ajustaron los valores de los cocientes de concentración medidos en cada condición de temperatura y fuerza iónica y se obtuvieron los valores de las sumas de los coeficientes de interacción específicas ($B_{H,X} + B_{M,OH}$) y $B'_{M,X}$ para cada solución. La figura 4.2 muestra los valores obtenidos en función de la temperatura

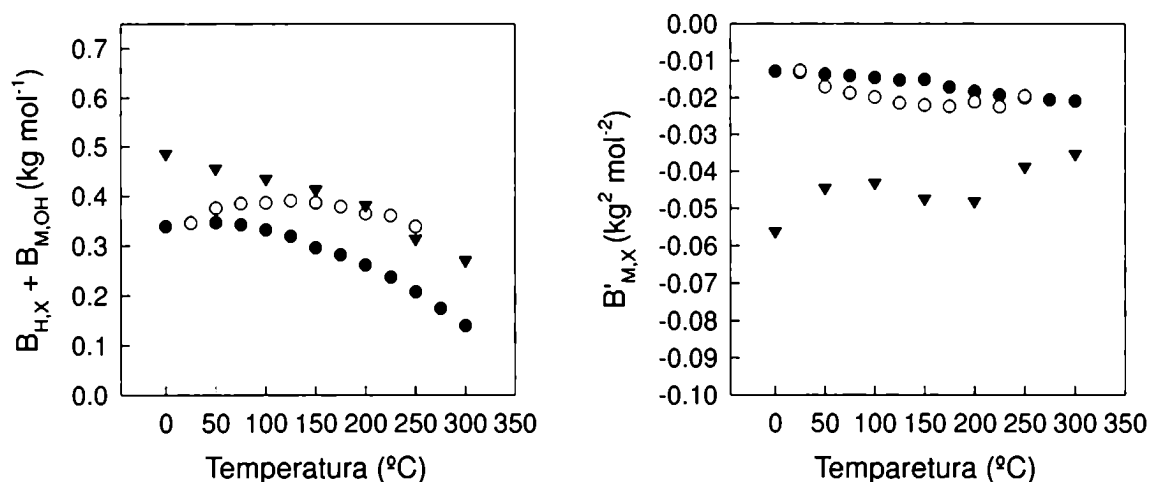


Figura 4.2: Coeficientes de interacción específica de Pitzer en función de la temperatura calculados a partir del equilibrio de autoprotólisis del agua, para soluciones acuosas de ●: NaCl, ○: NaCF₃SO₃, ▼: KCl

En los gráficos se puede observar que las diferencias de los valores de estos coeficientes son pequeñas. La diferencia entre los valores de ($B_{H,X} + B_{M,OH}$) en los distintos medios es de alrededor de 0,2 kg mol⁻¹ en este intervalo de temperaturas mientras que para los valores de $B'_{M,X}$ la diferencia es de alrededor de 0,05 kg² mol⁻².

Para la máxima concentración de nuestros experimentos, 0,1 mol kg⁻¹, la diferencia entre los logaritmos de los cocientes de concentración de equilibrio de la autoprotólisis del agua ($\log Q_w$) en cloruro de sodio, trifluorometanosulfonato de sodio y cloruro de potasio es de alrededor de 0,01 unidades de $\log Q$ para cualquier temperatura.

La tabla 4.2 muestra algunos valores del logaritmo del cociente de concentraciones de la autoprotólisis del agua $\log Q_w$ en los distintos medios iónicos informados en bibliografía [21, 40, 41]. Se puede observar que, para fuerzas iónicas hasta 0,1 mol kg⁻¹, no

Tabla 4.2: Valores de los logaritmos de los cocientes de concentración de equilibrio para la autoprotólisis del agua ($\log Q_w$) a distintas temperaturas y fuerzas iónicas, en distintos medios iónicos, informados en bibliografía

Temperatura °C	Fuerza iónica mol kg ⁻¹	log Q_w		
		NaCl ¹	NaCF ₃ SO ₃ ²	KCl ³
25	0,1	-13,78	-13,774	-13,781
100	0,1	-12,004	-12,008	-12,004
200	0,1	-10,932	-10,934	-10,928
25	1,0	-13,718	-13,73	-13,753
100	1,0	-11,872	-11,90	-11,976
200	1,0	-10,608	-10,69	-10,680

¹ Busey *et al.* [41]; ² Mesmer *et al.* [40]; ³ Palmer y Drummond [21]

hay grandes diferencias entre ellos. En consecuencia, para la realización de los cálculos de concentraciones de las especies en solución, el cociente de concentraciones de equilibrio de la autoprotólisis del agua se calculó de acuerdo a Busey *et al.* [41].

Al considerar el equilibrio de hidrólisis del sulfato, se utilizó información publicada por Dickson *et al.* [44], que estudiaron el equilibrio correspondiente a la segunda disociación del ácido sulfúrico, entre 50 y 250 °C, variando la fuerza iónica del medio, que fijaron con cloruro de sodio, entre 0,1 y 5 mol kg⁻¹. La constante de equilibrio para la segunda disociación del ácido sulfúrico está relacionada con la constante de equilibrio de la hidrólisis del sulfato a través de la constante de autoprotólisis del agua. Nuevamente es necesario analizar la influencia del medio iónico sobre este equilibrio ya que depende más fuertemente de la fuerza iónica que el equilibrio de autoprotólisis del agua por intervenir el sulfato, una especie doblemente cargada. Realizar un análisis similar al efectuado para el equilibrio de autoprotólisis del agua resulta menos directo, ya que no hay información publicada sobre estudios del equilibrio de hidrólisis del sulfato en distintos medios iónicos. Se buscó entonces, un equilibrio que tuviera una dependencia similar en fuerza iónica a la segunda disociación del ácido sulfúrico, y que estuviese

estudiado en distintos medios iónicos. Se eligió la segunda disociación del ácido oxálico.



Kettler *et al.* [43] estudiaron la primera y segunda disociación del ácido oxálico acuoso hasta 125 °C y fuerza iónica 1 molal. Realizaron algunos experimentos utilizando NaCl para fijar la fuerza iónica del medio y otros utilizando NaCF₃SO₃. Los valores de los cocientes de concentración de equilibrio para la segunda disociación de ácido oxálico informados por Kettler *et al.* se analizaron bajo el formalismo de Pitzer y se calcularon los valores de los coeficientes de interacción específica entre los iones. La relación entre la concentración total de oxalato y la concentración total de NaCl o NaCF₃SO₃ en los experimentos de Kettler *et al.*, variaba entre 1:8,6 y 1:94.

Solamente considerando las interacciones entre dos iones, y despreciando los términos pequeños, es decir, eligiendo solamente los términos en los que aparece la concentración de NaCl o NaCF₃SO₃, la expresión para el coeficiente de actividad del equilibrio de segunda disociación del ácido oxálico en una solución acuosa *m* molal de NaX es:

$$\ln \frac{\gamma_{(\text{COO})_2^{2-}} \gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{H}(\text{COO})_2^-}} = 4f^\gamma + m(2B_{\text{H},\text{X}} + 2B_{\text{Na},(\text{COO})_2} - 2B_{\text{Na},\text{H}(\text{COO})_2}) + m^2 B'_{\text{Na},\text{X}} \quad (4.2)$$

Se ajustaron los valores de cocientes de concentraciones de equilibrio y se obtuvieron los valores de $(2B_{\text{H},\text{X}} + 2B_{\text{Na},(\text{COO})_2} - 2B_{\text{Na},\text{H}(\text{COO})_2})$ y $B'_{\text{Na},\text{X}}$. La figura 4.3 muestra los resultados obtenidos. Las diferencias en los valores de $(2B_{\text{H},\text{X}} + 2B_{\text{Na},(\text{COO})_2} - 2B_{\text{Na},\text{H}(\text{COO})_2})$ son de alrededor de 0,6 kg mol⁻¹ y en $B'_{\text{Na},\text{X}}$ de alrededor de 0,3 kg² mol⁻², por lo tanto las diferencias en log Q_a , para las fuerzas iónicas a las que se realizaron nuestros experimentos, son de alrededor de 0,06 unidades.

En la tabla 4.3 se muestran los valores de los logaritmos de los cocientes de concentración de equilibrio de la segunda disociación del ácido oxálico en NaCl y NaCF₃SO₃ que fueron informados por Kettler *et al.* [43]. Puede observarse que para fuerzas iónicas que no superen 0,1 mol kg⁻¹, las diferencias son pequeñas, menores a 0,02 unidades de log Q . Teniendo en cuenta que la dependencia en fuerza iónica del equilibrio de la

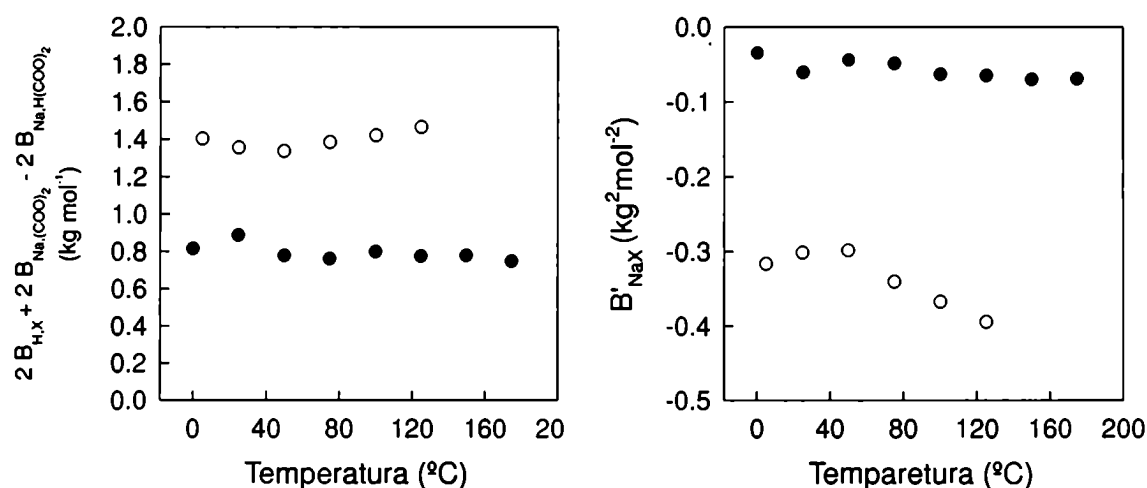


Figura 4.3: Coeficientes de interacción específica de Pitzer en función de la temperatura calculados a partir del equilibrio de segunda disociación del ácido oxálico en soluciones acuosas de ●: NaCl, ○: NaCF₃SO₃

segunda disociación del ácido sulfúrico es similar a la del equilibrio de la segunda disociación del ácido oxálico, se puede suponer que las diferencias entre los cocientes de concentración de estos equilibrios en distintos medios iónicos serán similares, es decir, pequeñas. Por lo tanto, es válido para los cálculos utilizar directamente el valor de cocientes de concentración de disociación informada por Dickson *et al.* [44], despreciando las diferencias entre los coeficientes de interacción específica entre iones.

La constante de equilibrio para la hidrólisis de cobre (II) se calculó de acuerdo a Ziemiak *et al.* [108]. A partir de medidas experimentales de solubilidad de óxido de cobre (II) Ziemiak *et al.* calcularon las constantes de equilibrio de asociación de Cu^{2+} y OH^- entre 19 y 262 $^{\circ}\text{C}$, pero no estudiaron la dependencia del equilibrio con la fuerza iónica del medio. Para calcular los cocientes de concentración de este equilibrio, se modelaron los coeficientes de actividad de las especies de acuerdo al formalismo de Pitzer sin tener en cuenta los términos de interacción específica. Esta aproximación parece aceptable, especialmente luego de la discusión anterior que demuestra la pequeña influencia de las interacciones específicas en los equilibrios de autoprotólisis del agua y de

Tabla 4.3: Valores de cocientes de concentración de equilibrio para la segunda disociación del ácido oxálico distintas temperaturas y fuerzas iónicas, en distintos medios iónicos, informados por Kettler *et al.* [43]

Temperatura °C	Fuerza iónica mol kg ⁻¹	log Q_a (NaCl)		log Q_a (NaCF ₃ SO ₃)	
		exp ¹	calc ²	exp ¹	calc ²
25	0,1	-3,803	-3,819	-3,819	-3,814
75	0,1	-4,052	-4,070	-4,074	-4,072
125	0,1	-4,406	-4,431	-4,440	-4,441
25	1,0	-3,541	-3,503	–	-3,513
75	1,0	-3,649	-3,658	–	-3,705
125	1,0	-3,898	-3,898	–	-3,974

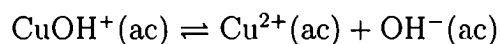
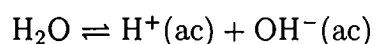
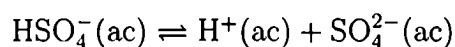
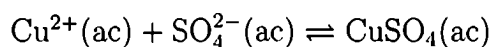
¹ Medidos experimentalmente por Kettler *et al.* ² Calculados por Kettler *et al.* mediante el ajuste de los datos experimentales.

hidrólisis de sulfato en las soluciones en estudio. Además recordemos que la formación de CuOH⁺ recién se hace apreciable en solución a temperaturas mayores a 150 °C, y su concentración siempre es baja.

4.3.3. Cálculo de las concentraciones de las especies en solución

Para el cálculo de las concentraciones de las distintas especies en equilibrio fue necesario considerar varios equilibrios simultáneamente, tal como se concluyó en la sección 4.3.1.

Estos equilibrios son:



El procedimiento utilizado para resolver este esquema de equilibrios acoplados fue el sugerido por Morel [112] y Morel y Hering [113], y adoptado por Stumm y Morgan [114]. Este método se basa en la solución simultánea de las expresiones no lineales de los cocientes de concentraciones de equilibrio, y las lineales de los balances de masa y carga.

Para resolver este sistema de ecuaciones se utilizó el método de Newton Raphson. Se calculó el número de variables de composición del sistema como el número de especies en equilibrio, que son diez, menos el número de equilibrios involucrados, que son cuatro. Se eligieron entonces, las seis especies cuyas concentraciones iban a ser iteradas en los cálculos. Estas especies debían permitir la descripción completa de la estequiometría del sistema. Morel y Hering [113] las llamaron componentes.

La tabla 4.4 sintetiza la información sobre los cocientes de concentraciones de equilibrio, y los balances de masa y carga. Las especies elegidas son los que se encuentran en la primer fila de la tabla. Como se puede observar, las columnas representan los balances de masa de los componentes, mientras que las filas representan los logaritmos de los cocientes de concentraciones.

El procedimiento matemático utilizado para resolver este sistema de ecuaciones es el siguiente: se propone un valor inicial para las concentraciones en equilibrio de los componentes. Según los cocientes de concentraciones de equilibrio, se calcula la concentración en equilibrio de todas las especies en solución. A partir de estos valores, se calculan los balances de masa y condición de protón representados por las columnas de la tabla 4.4, y se comparan con los valores conocidos de concentración de los mismos (T_i). Mientras la diferencia entre estos valores sea mayor a un cierto porcentaje de tolerancia, que tomamos como 0,01 %, se repite este procedimiento, calculando incrementos en las concentraciones de las especies en equilibrio.

Finalmente se obtienen las concentraciones de todas las especies en solución. Esta información es imprescindible en el análisis de los espectros de absorción de las

Tabla 4.4: Tabla de entrada para la resolución de los equilibrios en solución donde X representa ClO_4^- o CF_3SO_3^- dependiendo de la solución.

	H ⁺	Cu ²⁺	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	X ⁻	H ₂ O	log Q
H ⁺	1	0	0	0	0	0	0
Cu ²⁺	0	1	0	0	0	0	0
SO ₄ ²⁻	0	0	1	0	0	0	0
Na ⁺	0	0	0	1	0	0	0
X ⁻	0	0	0	0	1	0	0
H ₂ O	0	0	0	0	0	1	0
CuSO ₄	0	1	1	0	0	0	log Q _{asoc} ^{CuSO₄}
Cu(OH) ⁺	-1	1	0	0	0	1	log Q _w Q _{asoc} ^{CuOH⁺}
HSO ₄ ⁻	1	0	1	0	0	0	log Q _a ⁻¹
HO ⁻	-1	0	0	0	0	1	log Q _w
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	

$T_1 = m_{\text{HX}}$	$T_4 = m_{\text{NaX}} + 2m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$
$T_2 = m_{\text{CuSO}_4} + m_{\text{CuX}_2}$	$T_5 = 2m_{\text{Cu(X)}_2} + m_{\text{HX}} + m_{\text{NaX}}$
$T_3 = m_{\text{CuSO}_4} + m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$	$T_6 = 55,5 \text{ mol kg}^{-1}$

soluciones.

4.3.4. Análisis de los espectros

Para el estudio del equilibrio de asociación de Cu^{2+} y SO_4^{2-} se midió la densidad óptica de las mezclas de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ y CuSO_4 preparadas de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 4.2.1, en el intervalo de longitudes de onda que va desde 250 hasta 400 nm.

Los espectros de absorción de cobre (II) a distintas temperaturas fueron medidos preparando soluciones ácidas de perclorato de cobre sin adición de sulfato. La figura 4.4 muestra la absorptividad molar de cobre (II) en función de la longitud de onda, medida a distintas temperaturas. Como se puede observar, el cobre (II) tiene una banda de absorción en el espectro ultravioleta que se atribuye a un proceso de transferencia de

carga [115]. A las longitudes de onda accesibles para nuestro equipo vemos la cola de esta banda de absorción. A medida que aumenta la temperatura, esta banda se corre hacia mayores longitudes de onda.

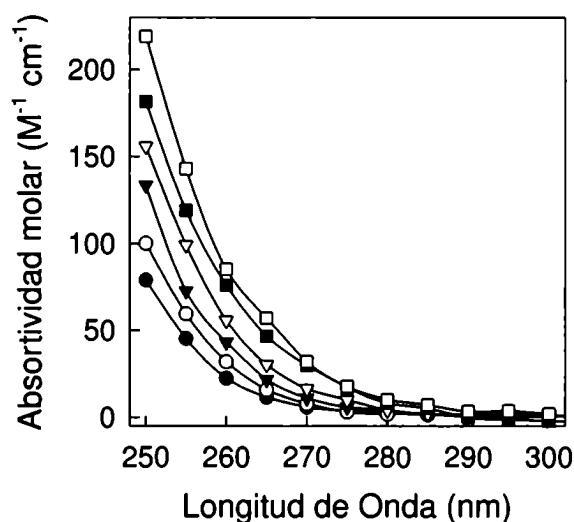


Figura 4.4: Absortividad molar de soluciones de Cu^{2+} en función de la longitud de onda a distintas temperaturas y 6 MPa de presión. ● : 75,18 °C, ○ : 99,67 °C, ▼ : 124,92 °C, ▽ : 149,70 °C, ■ : 175,48 °C, □ : 200,35 °C

La figura 4.5 muestra la absortividad molar de soluciones con distintas relaciones de concentraciones de $\text{Cu}^{2+} / \text{CuSO}_4$, a 150 y 200 °C y alrededor de 6 MPa de presión. En la figura 4.5 los espectros de absorción del Cu^{2+} están representados por círculos blancos (○). Se observó que no cambiaban con la fuerza iónica del medio.

En la figura 4.5 se observa que a medida que la concentración de sulfato en solución aumenta, el espectro de absorción de la solución cambia, indicando la formación del par iónico. Surge de los espectros que la banda de absorción del par iónico se encuentra desplazada a mayores longitudes de onda, indicando que la energía del proceso de transferencia de carga del cobre disminuye por efecto de la cercanía del anión sulfato. Debido al bajo valor de la constante de asociación, resulta imposible tener una alta concentración del par iónico en solución y determinar independientemente su absorti-

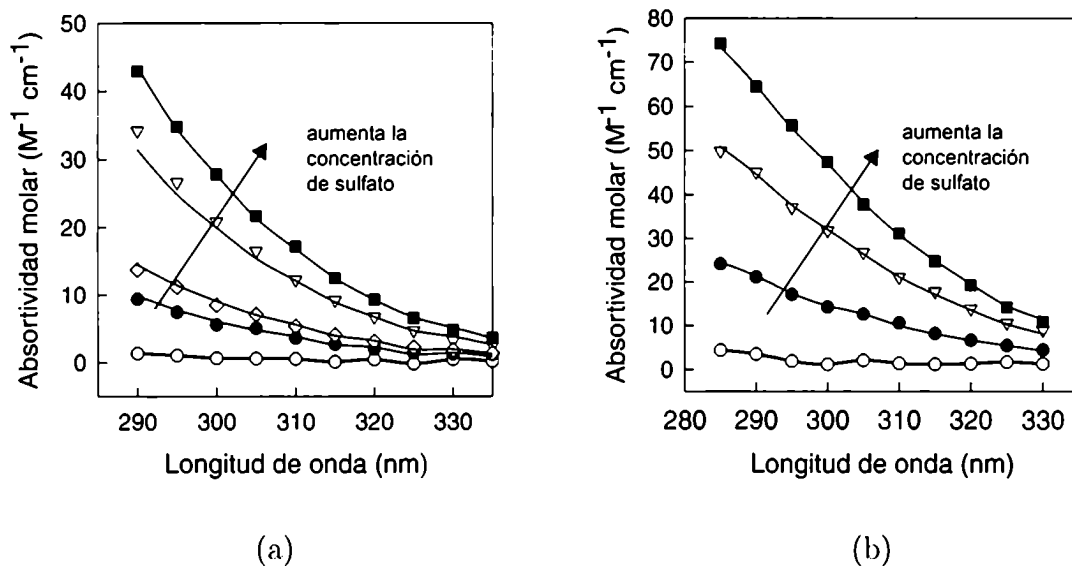


Figura 4.5: Espectros de absorción de algunas de las mezclas acuosas de perclorato de cobre y sulfato de cobre. (a) a 150,22 °C, 5,40 MPa; (b) a 199,03 °C 6,08 MPa. O: espectro de absorción del Cu^{2+} (sin agregado de SO_4^{2-} a la solución)

vidad molar en función de la longitud de onda, por lo tanto ésta fue calculada a partir del ajuste de los espectros de absorción de las distintas mezclas de perclorato y sulfato de cobre, a partir del cual se obtuvieron las constantes de equilibrio de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 4.3.6.

De acuerdo a la ley de Lambert-Beer la absorbancia de una solución esta dada por:

$$A(\lambda) = \sum_k \epsilon_k(\lambda) c_k l \quad (4.3)$$

donde c_i es la concentración molar de la especie k , $\epsilon_k(\lambda)$ es su absorptividad molar a la longitud de onda λ y l es la longitud del camino óptico.

En el intervalo de longitudes de onda que fue estudiado absorben el cobre (II) y el par iónico CuSO_4 . Además, a partir de 150 °C comienza a ser apreciable la concentración de CuOH^+ en solución. Es posible que el CuOH^+ tenga un espectro de absorción en el mismo intervalo de longitudes de onda que el Cu^{2+} y el CuSO_4 interfiriendo con las medidas.

Para evaluar esta posibilidad, se prepararon soluciones de perclorato de cobre con distintos agregados de hidróxido de sodio y se midieron sus espectros de absorción en el intervalo de longitudes de onda entre 250 y 400 nm. En la figura 4.6 se muestran algunos de los espectros obtenidos a 150 y 175 °C. Se observó que aumentado la concentración de hidróxido de sodio, el espectro de absorción de la solución cambiaba. Se concluyó entonces que el espectro de absorción de la especie CuOH^+ es distinto al del cobre (II).

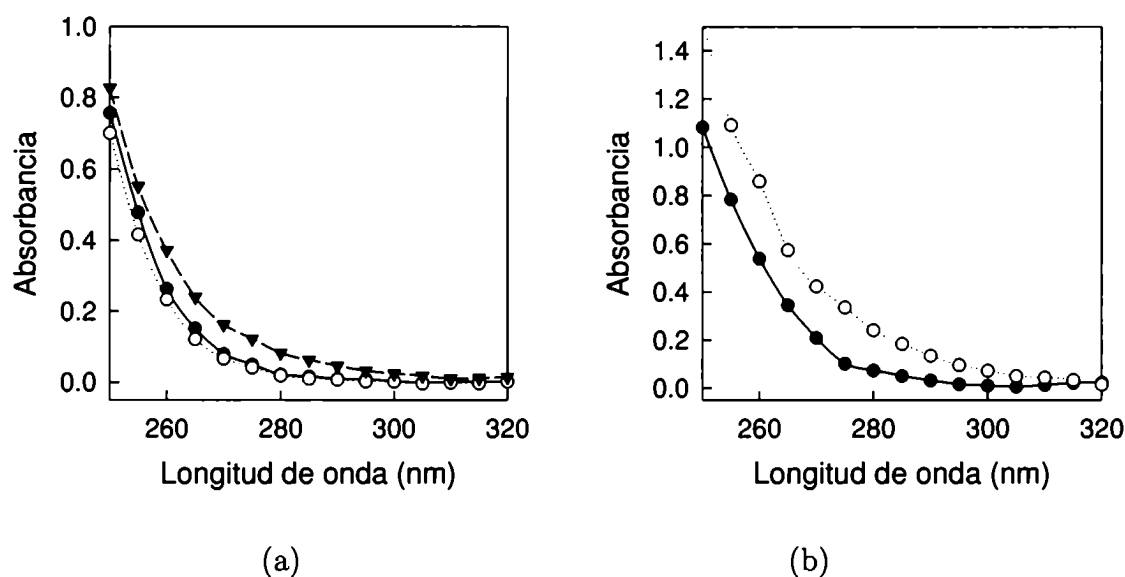


Figura 4.6: Espectros de absorción de soluciones de perclorato de cobre con distinto agregado de ácido perclórico. (a) Medidos a 150 °C y 5,7 MPa. Concentraciones en equilibrio calculadas \circ : $m_{\text{Cu}^{2+}} = 4,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$, $m_{\text{CuOH}^+} = 3,59 \cdot 10^{-6} \text{ mol kg}^{-1}$; \bullet : $m_{\text{Cu}^{2+}} = 4,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$, $m_{\text{CuOH}^+} = 1,09 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$; \blacktriangledown : $m_{\text{Cu}^{2+}} = 4,60 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$, $m_{\text{CuOH}^+} = 3,36 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$. (b) Medidos a 175 °C y 5,9 MPa. Concentraciones en equilibrio calculadas \circ : $m_{\text{Cu}^{2+}} = 5,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$, $m_{\text{CuOH}^+} = 3,80 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$; \bullet : $m_{\text{Cu}^{2+}} = 5,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$, $m_{\text{CuOH}^+} = 6,84 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$

A partir de estos espectros de absorción se calculó la absortividad molar del CuOH^+ en condiciones experimentales, y los resultados se compararon con los valores de absortividad molar del CuSO_4 obtenidos en experimentos preliminares. Los resultados se muestran en la tabla 4.5.

Tabla 4.5: Comparación de las absorptividades molares de CuOH^+ y CuSO_4 acuosos a alta temperatura

λ nm	Temperatura = 150 °C		Temperatura = 175 °C	
	ϵ_{CuSO_4} $\text{dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	ϵ_{CuOH^+} $\text{dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	ϵ_{CuSO_4} $\text{dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	ϵ_{CuOH^+} $\text{dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
300	509	32	707	46
305	393	20	562	33
310	306	13	446	23
315	236	12	343	10

Surge de la tabla 4.5 que los valores de absorptividad molar del CuSO_4 acuoso son alrededor de 15 veces mayores a los valores de absorptividad molar del CuOH^+ acuoso para cualquier longitud de onda en el intervalo estudiado. Considerando además, la baja concentración de CuOH^+ en las soluciones que se prepararon, señalada en la sección 4.3.1 y en la tabla 4.1, se llega a la conclusión de que en las condiciones experimentales, la presencia de CuOH^+ no afecta la absorbancia de las mismas, ya que representa menos del 0,2% de la absorbancia total. Recordemos que, sin embargo, su concentración debió ser tomada en cuenta en el cálculo de las concentraciones de las especies en equilibrio en la solución.

De acuerdo a lo discutido hasta el momento, en la interpretación de los espectros de absorbancia en el UV que fueron medidos, consideramos que las únicas especies que aportan a la absorbancia de la solución son el cobre (II) y el par iónico CuSO_4 , de forma tal que la absorbancia de la solución es:

$$\epsilon(\lambda) = \epsilon_{\text{Cu}^{2+}}(\lambda)(1 - f) + \epsilon_{\text{PI}}(\lambda)f = A(\lambda)/(lc) \quad (4.4)$$

donde $\epsilon_{\text{Cu}^{2+}}$ es la absorptividad molar del cobre (II) y ϵ_{PI} la del par iónico, c es la concentración molar total de cobre en solución y f esta definido por

$$f = c(\text{PI})/c = m_{\text{PI}}/m \quad (4.5)$$

donde m_{PI} representa la concentración molal del par iónico y $c(\text{PI})$ su concentración molar, y m y c representan las concentraciones molal y molar totales de cobre en la solución, respectivamente.

4.3.5. Influencia de la fuerza iónica

La constante de equilibrio para la asociación de cobre (II) y sulfato acuosos puede escribirse como

$$K = \frac{a_{\text{PI}}}{a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}} = \frac{m_{\text{PI}}}{m_{\text{Cu}^{2+}} m_{\text{SO}_4^{2-}}} \frac{1}{\gamma_{\pm}^2} = \frac{Q}{\gamma_{\pm}^2} \quad (4.6)$$

donde a representa las actividades de las especies en equilibrio, m las concentraciones en equilibrio, Q es el cociente de concentraciones de equilibrio, γ_{\pm} es el coeficiente de actividad media del sulfato de cobre libre y para el par iónico, se supuso que el coeficiente de actividad valía uno, por tener carga neta igual a cero.

Para modelar el coeficiente de actividad de los iones libres, se utilizó la expresión de Pitzer. Se consideraron solamente los términos que tienen en cuenta la interacción entre dos iones y se despreciaron los términos que incluían molalidades de especies minoritarias. La expresión, entonces, para el logaritmo del coeficiente de actividad medio es:

$$\ln \gamma_{\pm}(\text{CuSO}_4) = 4F + m_{\text{X}^-} B_{\text{Cu},\text{X}} + m_{\text{Na}^+} B_{\text{Na},\text{SO}_4} \quad (4.7)$$

donde X representa perclorato o trifluorometanosulfonato, F es,

$$F = f^{\gamma} + m_{\text{Na}^+} m_{\text{X}^-} B'_{\text{Na},\text{X}}$$

donde $B_{\text{M},\text{X}}$ es el segundo coeficiente de virial, $B'_{\text{M},\text{X}}$ es su derivada en fuerza iónica y f^{γ} es,

$$f^{\gamma} = -\frac{A_{\Phi}}{3} \left[I^{1/2} / (1 + bI^{1/2}) + (2/b) \ln (1 + bI^{1/2}) \right]$$

donde A_{Φ} es la pendiente de Debye-Hückel para el coeficiente osmótico definida en el capítulo 1 y b vale $1,2 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1}$.

Teniendo en cuenta que el mayor componente de las mezclas es el perclorato o trifluorometanosulfonato de sodio, según corresponda,

$$m_{\text{Na}^+} \simeq m_{\text{X}^-} \simeq I$$

y la expresión final del coeficiente de actividad se simplifica a:

$$\ln \gamma_{\pm}(\text{CuSO}_4) = -4 \frac{A_{\Phi}}{3} \left[\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] + B_{\Sigma} I \quad (4.8)$$

$$B_{\Sigma} = B_{\text{Cu},\text{X}} + B_{\text{Na},\text{SO}_4}$$

donde B_{Σ} es el único parámetro ajustable.

4.3.6. Procedimiento de cálculo

A partir de los espectros de absorción de las mezclas acuosas de perclorato y sulfato de cobre, es posible obtener información sobre el equilibrio de asociación de cobre (II) y sulfato. La constante de equilibrio de esta reacción depende exclusivamente de la temperatura y de la presión. Se compararon entonces, espectros de diferentes mezclas, medidas en las mismas condiciones de presión y temperatura. Se estudiaron soluciones con distintas fuerzas iónicas, variando entre 0,04 y 0,1 mol kg⁻¹ para obtener por extrapolación el valor de la constante de asociación a dilución infinita, de acuerdo a lo presentado en la sección 4.3.5.

Para el ajuste de datos se utilizó el método de Levenberg-Marquardt [78] para sistemas no lineales. En el proceso de cálculo se tomaron como parámetros ajustables la constante de equilibrio, la absortividad molar del par iónico para cada longitud de onda y la suma de los coeficientes de interacción específica de Pitzer B_{Σ} . El cálculo comienza con valores iniciales para estos parámetros ajustables. Con el valor inicial de la constante de asociación y del coeficiente de Pitzer, de acuerdo a las ecuaciones 4.6 y 4.8, se calcula el cociente de concentraciones del equilibrio de asociación. Se calcula,

entonces, una primera aproximación a las concentraciones molales de las especies en solución, de acuerdo al procedimiento detallado en 4.3.3.

En el procedimiento de cálculo fue necesario calcular la absorbancia de la solución, por lo que se debió conocer la concentración molar de Cu^{2+} y CuSO_4 . Dado que la molalidad y la concentración molar de una especie en solución se relacionan por medio de la densidad, se calcularon las densidades de las soluciones en las condiciones de medida de acuerdo con:

$$\rho = \rho_0 \frac{1 + \sum_k m_k Mr_k}{1 + \sum_k m_k V_k(I) \rho_0} \quad (4.9)$$

donde ρ_0 es la densidad del agua pura en esas condiciones de presión y temperatura [79], Mr_k es la masa molar del compuesto k , m_k es su molalidad en solución y V_k es su volumen parcial molar.

Los volúmenes parciales molares de estos compuestos fueron aproximados por los de dilución infinita, que fueron calculados según algoritmos de correlación publicados por Shock y Hegelson [116]. Se compararon densidades experimentales de soluciones de trifluorometanosulfonato de sodio de concentración hasta $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$, publicadas por Xiao *et al.* [80], con las calculadas según este procedimiento para las mismas condiciones, y aún a alta temperatura (hasta $200 \text{ }^\circ\text{C}$), las diferencias entre los valores fueron menores al 0,5%. Esto implica que el uso de algoritmos de correlación para los cálculos de volúmenes parciales molares no es una fuente de error apreciable en el cálculo de la densidad de la solución.

A partir de las concentraciones molares calculadas para Cu^{2+} y CuSO_4 acuosos, de los valores de absorptividad molar de CuSO_4 , y de la ecuación 4.4, fue posible calcular la absorbancia esperada para cada solución, para cada longitud de onda. Estos valores fueron comparados con los valores experimentales correspondientes para obtener la siguiente función de mérito:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{\lambda} [A_i(\lambda)^{\text{exp}} - A_i(\lambda)^{\text{calc}}]^2 \quad (4.10)$$

donde $A_i(\lambda)^{\text{exp}}$ es la absorbancia de la solución i medida a la longitud de onda λ y $A_i(\lambda)^{\text{calc}}$ es la calculada para esa solución a esa longitud de onda. Se repitió este procedimiento calculando incrementos en los parámetros ajustables hasta minimizar el valor de χ^2 .

En las sucesivas iteraciones, como valor de fuerza iónica, se utilizó siempre la de la iteración anterior. Esto no implicó un error apreciable en los cálculos ya que los pasos en las iteraciones sucesivas al acercarse a la condición de convergencia eran pequeños. Con este procedimiento se obtuvieron los valores de la constante de equilibrio y de los coeficientes de interacción específica para las diferentes temperaturas y presiones que se informan en la tabla 4.6.

Tabla 4.6: Constantes de equilibrio obtenidas por ajuste de los espectros de absorción medidos. $B_{\Sigma}^{(1)} = B_{\text{Cu,ClO}_4} + B_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ y $B_{\Sigma}^{(2)} = B_{\text{Cu,CF}_3\text{SO}_3\text{H}} + B_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$

Temperatura °C	Presión MPa	K	$B_{\Sigma}^{(1)}$ kg mol ⁻¹	$B_{\Sigma}^{(2)}$ kg mol ⁻¹
24,36	0,101	207,9	2,48	–
34,67	0,101	230,4	2,52	
48,60	0,101	296,7	2,59	
75,68	5,983	625,0	2,72	
100,36	5,419	925,9	2,60	
123,88	5,981	1421	2,59	–
150,22	5,400	3802	3,33	2,34
175,90	6,023	8850	4,07	2,51
199,03	6,083	22026	3,01	3,11

4.3.7. Dependencia en temperatura y presión

La dependencia con la temperatura y la presión de la constante de equilibrio está definida por [19]:

$$\begin{aligned} \ln K(T, p) = & \ln K(T_r) + \frac{\Delta H^\circ(T_r)}{R} \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T} \right) \\ & + \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \left[\ln \left(\frac{T}{T_r} \right) + T_r \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \right] \\ & - \frac{\Delta V^\circ}{RT} (p - p_r) \end{aligned} \quad (4.11)$$

donde $T_r = 298,15$ K es la temperatura de referencia, ΔH° es el cambio de entalpía del proceso de formación de par iónico, ΔC_p° es la variación de capacidad calorífica, que se supuso que no dependía de la temperatura y para el valor de la variación de volumen parcial molar de reacción se utilizó el valor para 25 °C informado por Dadgar *et al.* [94], $\Delta V^\circ = 9,97$ cm³mol⁻¹, calculado a través de la dependencia del equilibrio de asociación de cobre y sulfato con la presión.

Se ajustaron las constantes de equilibrio para calcular los mejores valores de $\ln K(T_r)$, $\Delta H^\circ(T_r)$ y ΔC_p° . Los valores obtenidos se informan en la tabla 4.7. Los errores que se informan corresponden a la desviación estándar de los parámetros ajustados en el ajuste global de la ecuación 4.11. En la figura 4.7 se grafica $\ln K$ en función de la inversa de la temperatura, y el ajuste correspondiente a la ecuación 4.11. Los valores de entalpía de asociación calculados concuerdan con los informados en bibliografía. Por ejemplo, para la entalpía de asociación a 25 °C, Izatt *et al.* [98] informan 5,10 kJ mol⁻¹, Hedwig y Powell [99] 9,70 kJ mol⁻¹ y Dadgar *et al.* [94] 8,28 kJ mol⁻¹. Se puede observar que existe bastante dispersión entre los datos informados en bibliografía. Probablemente esto se deba a que el intervalo de temperaturas que estudiaron es pequeño.

A su vez estas cantidades fueron usadas para calcular $\ln K$ y $\Delta H^\circ(T)$ a diferentes temperaturas y 6 MPa de presión. Se calculó el cambio de entropía de reacción a partir de:

$$\Delta S^\circ(T) = \frac{\Delta G^\circ(T) - \Delta H^\circ(T)}{T} \quad (4.12)$$

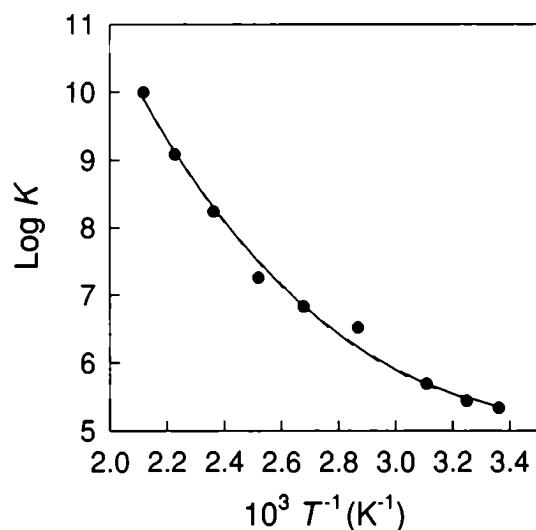


Figura 4.7: Dependencia de la constante de asociación iónica con la temperatura. ●: valores experimentales de $\ln K$ vs T^{-1} línea sólida: ajuste de acuerdo a la ecuación 4.11

donde $\Delta G^\circ = -RT \ln(K)$. Los resultados se informan en la tabla 4.8.

El valor de ΔS° obtenido para 25 °C y 0.1 MPa, de 64,7 J K⁻¹ mol⁻¹ concuerda con el valor obtenido por calorimetría por Izatt *et al.* [98], de 61,1 J K⁻¹ mol⁻¹.

4.4. Discusión

4.4.1. Interpretación de los resultados. Modelo de Bjerrum

En soluciones acuosas de iones de cobre (II) y sulfato existe una fuerte interacción coulombica entre ellos, dando como resultado la existencia de pares iónicos. Tal como se señaló en la sección 4.1.1 Bjerrum [88] desarrolló el concepto de equilibrio de formación de pares iónicos suponiendo un modelo muy simple, que es capaz de interpretar este fenómeno y predecir los valores de las constantes de asociación iónica en ciertas condiciones.

El modelo de Bjerrum trata a los iones como esferas cargadas sumergidas en un

Tabla 4.7: Valores de las propiedades termodinámicas para la asociación de cobre (II) y sulfato a 25 °C y 0.1 MPa obtenidas por ajuste de las constantes de equilibrio de acuerdo con la ecuación 4.11

	Valor
$\ln K(298, 15 \text{ K})$	$5,36 \pm 0,13$
$\Delta H^\circ(298, 15 \text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	$6,0 \pm 4$
$\Delta C_p^\circ(298, 15 \text{ K}) / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	318 ± 48

Tabla 4.8: Propiedades termodinámicas obtenidas para la asociación de cobre (II) y sulfato calculadas a distintas temperaturas y 6 MPa de presión

Temperatura °C	$\ln K$	$\Delta H^\circ(T)$ kJ mol ⁻¹	$\Delta S^\circ(T)$ J K ⁻¹ mol ⁻¹
25	5,34	6,01	65
50	5,65	14,0	90
75	6,13	21,9	114
100	6,72	29,9	136
125	7,41	37,8	157
150	8,15	45,8	176
175	8,94	53,7	194
200	9,76	61,7	212

solvente continuo de constante dieléctrica ϵ , y supone que todos los iones de carga contraria, que se encuentren a distancias menores a una cierta distancia crítica, interactúan exclusivamente entre sí, por medio de un potencial culómbico formando pares iónicos. La distancia crítica elegida por Bjerrum es la distancia a la cual la probabilidad de encontrar un ion de carga opuesta al central es mínima y que corresponde a una energía de interacción culómbica de $2kT$.

Existen algunas objeciones a este modelo [92, 117, 118, 119] por suponer que el comportamiento del solvente puede describirse considerándolo como un continuo, es decir despreciando el cambio de las propiedades del mismo en las cercanías de los iones

por efecto del campo eléctrico generado por éstos.

Medidas de permitividad [117, 120, 121] sugieren que cerca de los iones -hasta una distancia de 0,4 ó 0,5 nm para iones bivalentes- la constante dieléctrica del agua tiene un valor apreciablemente distinto al valor en el seno de la solución debido, por un lado, al campo eléctrico generado por el ion que hace que las moléculas de agua se orienten; por otro lado, a interacciones específicas entre los iones y las moléculas de solvente, que pueden existir a distancias cortas.

El modelo de Bjerrum calcula, a partir de la fracción de iones que se encuentran entre esta distancia crítica y la distancia de máxima aproximación de los iones de carga opuesta, el valor de la constante de equilibrio de asociación. La expresión de la constante de equilibrio, utilizando 1 molar como estado de referencia resulta [122]:

$$K_c = 4\pi N_0 \left(|z_+ z_-| \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \right)^3 Q(b) \quad (4.13)$$

donde N_0 es el número de Avogadro, ϵ la constante dieléctrica del medio, ϵ_0 la permitividad dieléctrica del vacío, k la constante de Boltzmann, e la carga del electrón y $Q(b)$ esta dado por:

$$\begin{aligned} Q(b) &= \int_2^b x^{-4} e^x dx \\ x &= \frac{|z_+ z_-| e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kTr} \\ b &= \frac{|z_+ z_-| e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kTa} \end{aligned}$$

donde a es la distancia de máxima aproximación entre iones. Es posible también, a partir de la expresión deducida por Bjerrum para la constante de equilibrio, calcular el cambio de entalpía y entropía de asociación, a partir de las relaciones termodinámicas:

$$\Delta H^\circ = RT^2 \frac{\partial \ln K}{\partial T} \quad (4.14)$$

$$\Delta S^\circ = R \frac{\partial (T \ln K)}{\partial T} \quad (4.15)$$

Côté *et al.* [123] obtuvieron la siguiente expresión para el ΔH° :

$$\Delta H^\circ = -RT \left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial \ln T} + 1 \right) \left(3 + \frac{4\pi N_0 a^3 e^b}{K} \right) \quad (4.16)$$

En forma similar se obtuvo la siguiente expresión para el ΔS°

$$\Delta S^\circ = R \left[\ln K - \left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial \ln T} + 1 \right) \left(3 + \frac{4\pi N_0 a^3 e^b}{K} \right) \right] \quad (4.17)$$

En las ecuaciones 4.16 y 4.17 se despreció el término correspondiente a la expansión térmica del solvente, por ser pequeña su contribución a las funciones de estado.

El modelo de Bjerrum es capaz de explicar y predecir el signo de la entalpía y entropía de asociación a partir de la dependencia de la constante dieléctrica del solvente con la temperatura. A temperatura ambiente, $(\partial \ln \varepsilon / \partial \ln T)$ vale -1,36 para agua y a 200 °C y 6 MPa vale -2,29 [79], por lo que el modelo de Bjerrum predice valores de ΔH° y ΔS° positivos y crecientes con la temperatura, lo que está de acuerdo con los resultados experimentales. En consecuencia, la contribución entálpica a la asociación sería desfavorable a la misma, mientras que la contribución entrópica es favorable.

La contribución entálpica a la asociación puede separarse en dos partes. Por un lado la interacción culómbica entre los iones, etapa que favorece la asociación, y por otro lado la interacción de los iones con el solvente, que desfavorece la asociación ya que al formarse un par iónico parte de las moléculas de solvente que se hallaban en la capa de hidratación volverán al seno de la solución, implicando una disminución de la entalpía de interacción ion-solvente.

Al aumentar la temperatura, la constante dieléctrica del agua disminuye debido al aumento en la energía térmica de las moléculas de agua que se opone a la tendencia que tienen a alinearse en un campo eléctrico y a la correlación orientacional de las moléculas de agua como consecuencia de las uniones puente de hidrógeno [6]. Este último efecto es muy importante e implica un cambio de la constante dieléctrica del agua con la temperatura especialmente grande.

Se observa experimentalmente, y de acuerdo con las predicciones de Bjerrum, que al aumentar la temperatura ΔH° de asociación aumenta. Como consecuencia de la

disminución de la constante dieléctrica del agua al aumentar la temperatura, se produce un aumento en la magnitud de la interacción culómbica entre los iones. Por otro lado, la magnitud de la interacción ion-solvente también aumenta con la temperatura, ya que como consecuencia de la disminución de la constante dieléctrica, las interacciones ion-solvente incluirán mayor número de moléculas de solvente. El aumento en el cambio de entalpía de asociación se explica a partir de un mayor efecto sobre las interacciones ion-solvente con respecto al correspondiente cambio en las interacciones ion-ion. El aumento de la interacción ion-solvente concuerda con los resultados de las medidas de entalpías de hidratación de sales inorgánicas hasta 300 °C de Cobble y Murray [85], que observaron que las entalpías de hidratación, que son una medida de la fuerza de interacción ion-solvente, son exotérmicas y aumentan su valor absoluto con la temperatura.

4.4.2. Equilibrio multietapas

Para interpretar los valores de las constantes de asociación obtenidos experimentalmente e inferir el significado en términos de equilibrios, se calculó la distancia de máxima aproximación entre los iones correspondientes a las constantes de equilibrio medidas, por medio de la ecuación 4.13. Los valores calculados se muestran en la tabla 4.9 y en la figura 4.8.

El análisis de los resultados obtenidos resulta sumamente interesante. En condiciones cercanas a las ambientales, la distancia de máxima aproximación entre iones correspondería a una configuración del tipo pares iónicos separados por solvente (PSS), mientras que a temperaturas altas la distancia de máxima aproximación obtenida se aproxima a la distancia más corta entre cobre y sulfato en cristales de sulfato de cobre anhidro, 0,31 nm [124], indicando una configuración tipo pares iónicos en contacto (PIC).

Tal como fue presentado en la sección 4.1.2, existe evidencia experimental de la

Tabla 4.9: Distancias de máxima aproximación calculadas a partir de los valores medidos experimentalmente, usando la teoría de Bjerrum

Temperatura °C	Presión MPa	a nm
24,36	0,10	0,45
34,67	0,10	0,44
48,60	0,10	0,41
75,68	5,98	0,34
100,36	5,42	0,34
123,88	5,98	0,33
150,22	5,40	0,30
175,90	6,02	0,30
199,03	6,08	0,30

existencia de pares iónicos separados por solvente y de pares iónicos en contacto en soluciones acuosas de sulfatos de metales bivalentes a 25 °C. Eigen y Tamm [101], Eigen y Maass [102], Maass [103], Atkinson y Kor [121], y Hemmes y Petrucci [95, 125] llegaron a esta conclusión, a partir del análisis cinético de espectros de absorción de ultrasonido.

El proceso de asociación iónica es sensible a cambios en la presión debido a los efectos de solvatación y el consecuente cambio de volumen del solvente. Una modificación periódica de presión, como ocurre en las ondas ultrasónicas, puede entonces producir máximos de absorción a ciertas frecuencias, ya que una reacción cuyo tiempo de relajación sea comparable con el período de la onda sonora, absorberá energía, o sea que las medidas de ultrasonido también informan sobre el tiempo característico del equilibrio estudiado. Las curvas de absorción para electrolitos 2:2 mostraron dos máximos distintos, que se atribuyeron a interacciones entre iones luego de que se hubieran aproximado lo suficientemente por difusión. El máximo de mayor frecuencia se encuentra a una frecuencia que es casi independiente del catión y se atribuye al proceso de for-

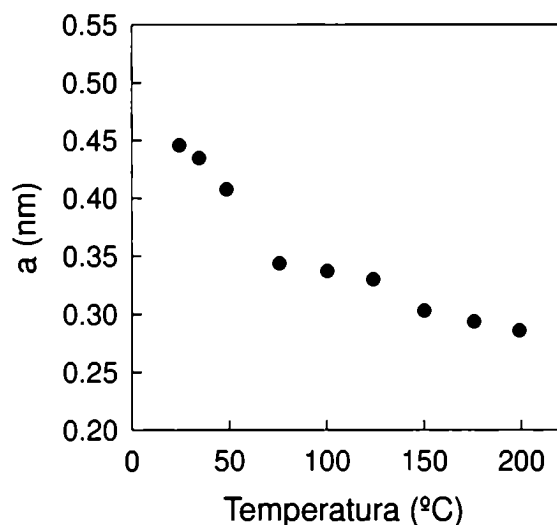


Figura 4.8: Distancia de máxima aproximación entre los iones, calculada de acuerdo al modelo de Bjerrum, en función de la temperatura.

mación del par iónico separado por solvente. Su tiempo característico está relacionado con la relajación de la atmósfera iónica. El máximo de frecuencia menor es sensible a la naturaleza del catión, y no del anión, y se atribuyó al proceso de formación del par iónico en contacto. La dependencia de la frecuencia de la banda de absorción con la naturaleza del catión evidencia que la interacción de la molécula de agua en el PSS con el catión es más fuerte que la interacción correspondiente con el anión, indicando que la molécula de agua en el PSS proviene, probablemente, de la capa de hidratación del catión.

De acuerdo a las medidas de absorción de ultrasonido, los valores de cambio de volumen parcial molar de asociación de sulfatos de metales bivalentes oscilan entre 10 y 20 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ [101]. Para el primer paso, el de formación del PSS, el ΔV° se encuentra entre 12 y 18 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ y para el segundo paso entre 5 y 3 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$.

Por otro lado, medidas recientes de espectroscopía Raman son sensibles a la formación de PIC en soluciones acuosas de sulfatos de metales bivalentes. Cuando un anión

poliatómico como el sulfato, reemplaza al agua en la primer esfera de hidratación del catión, ocurren cambios en el espectro de absorción Raman del sulfato asociado de forma tal que es posible diferenciar entre las bandas de los aniones sulfatos que forman PIC y los que no lo forman. Rudolph *et al.* [107] estudiaron la asociación iónica de Fe^{2+} y SO_4^{2-} hasta 150 °C y encontraron fuerte evidencia de la formación de PIC, cuya concentración aumentaba con la temperatura. Pye y Rudolph [126] estudiaron soluciones de sulfato de magnesio hasta 125 °C y también encontraron evidencia de la formación de pares iónicos en contacto.

Además, existen estudios de relajación dieléctrica en soluciones acuosas de electrolitos 2:2 [105, 127, 128]. Esta técnica, al ser sensible al cuadrado del momento dipolar de las especies presentes en solución, es capaz de detectar pequeñas concentraciones de pares iónicos, y además distinguir entre PIC y PSS basándose en su distinto momento dipolar. Muy recientemente Buchner *et al.* [105] estudiaron la asociación iónica de magnesio y sulfato a 25 °C, concluyendo que coexistían PIC y PSS en solución.

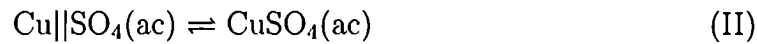
La tabla 4.10 resume las técnicas utilizadas para el estudio del equilibrio de formación de pares iónicos en soluciones acuosas de electrolitos 2:2 y el ámbito de temperaturas en el que fueron empleadas.

Tabla 4.10: Técnicas utilizadas en estudios de la asociación iónica en soluciones acuosas de electrolitos 2:2 e intervalo de temperatura en el que fueron utilizadas.

Técnica	Sensible	Intervalo de temperatura
UV-visible	PSS + PIC	10-200 °C
Ultrasonido	PSS, PIC	25 °C
Relajación dieléctrica	PSS, PIC	25 °C
Raman	PIC	25-200 °C

De acuerdo con lo discutido hasta el momento, y de acuerdo con lo propuesto ampliamente en bibliografía [95, 101, 102, 103, 104, 106, 107, 129], es posible proponer

el siguiente mecanismo para el equilibrio de asociación iónica:



El primer equilibrio corresponde al acercamiento de los iones y consiguiente formación del par iónico separado por solvente, simbolizado por $\text{Cu}||\text{SO}_4$. Inicialmente los dos iones se hallan hidratados. Como consecuencia de la interacción culómbica, los iones se acercarán, formando el par iónico separado por solvente. Cabe destacar que el PSS no es una estructura rígida, sino que los iones se mueven uno respecto del otro, pero al ser la energía de interacción electrostática muy alta, no se alejan. Esta estructura goza de una cierta estabilidad, y es capaz de sobrevivir a algunos choques con solvente antes de separarse. Es posible también que la molécula de solvente que está separando los iones se libere, y se forme un par iónico con los iones en contacto. Nuevamente, los iones interactúan fuertemente, pero sin perder identidad química. Este proceso está representado por el segundo equilibrio. Las expresiones de las constantes de estos equilibrios son respectivamente

$$K_{12} = \frac{a_{\text{Cu}||\text{SO}_4}}{a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}}$$

$$K_{23} = \frac{a_{\text{CuSO}_4}}{a_{\text{Cu}||\text{SO}_4}}$$

donde a_i representa la actividad de la especie i en solución.

Las medidas de absorción UV-visible no permiten diferenciar entre PSS y PIC [115], de forma tal que la constante de equilibrio calculada a partir de los experimentos es:

$$K = \frac{a_{\text{PI}}}{a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}} = \frac{(a_{\text{CuSO}_4} + a_{\text{Cu}||\text{SO}_4})}{a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}} \quad (4.18)$$

Esta constante puede ser expresada en función de K_{12} y K_{23} ,

$$K = K_{12} (1 + K_{23}) \quad (4.19)$$

Vale la pena aclarar que el hecho de que en solución coexistan pares iónicos en contacto y separados por solvente, que no necesariamente tendrán la misma absorptividad molar, no cambia la validez del análisis de los espectros de absorción de luz UV-visible hecho para cada condición de presión y temperatura. La absorbancia de la solución está dada por:

$$A = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}}(\lambda)lc(\text{Cu}^{2+}) + \varepsilon_{\text{Cu||SO}_4}(\lambda)lc(\text{Cu||SO}_4) + \varepsilon_{\text{CuSO}_4}(\lambda)lc(\text{CuSO}_4)$$

$$A = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}}(\lambda)lc(1 - f) + \varepsilon_{\text{PI}}(\lambda)lcf$$

con $f = [c(\text{Cu||SO}_4) + c(\text{CuSO}_4)] / c$ y

$$\varepsilon_{\text{PI}}(\lambda) = \frac{\varepsilon_{\text{CuSO}_4}(\lambda)Q_{23} + \varepsilon_{\text{Cu||SO}_4}(\lambda)}{(Q_{23} + 1)}$$

donde $c(\text{X})$ representa la concentración molar del compuesto X en equilibrio, ε_{X} su absorptividad molar y Q_{23} es el cociente de concentraciones para el equilibrio II. Dado que éste es un equilibrio entre dos especies sin carga, cuyos coeficientes de actividad serán aproximadamente 1, Q_{23} es muy parecido a K_{23} y K_{23} depende solamente de la presión y temperatura, por lo que ε_{PI} también.

Tal como se presentó en la sección 4.1.2, la existencia de PSS se debe principalmente a la interacción entre los iones y las moléculas de solvente. Esta interacción no es considerada en los modelos de continuo. Cálculos de dinámica molecular (MD) de iones en solventes polares que son tratados como fluidos con moléculas discretas [118, 119, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137] indican la existencia de PSS y PIC en solución. Resulta muy interesante comparar los resultados de dinámica molecular (MD) con los obtenidos en este estudio en el experimento de medición de constante de asociación de cobre (II) y sulfato, aunque las condiciones de temperatura y presión, así como las propiedades del solvente para las que se hicieron los cálculos de MD sean diferentes a las condiciones del experimento.

La idea de estados correspondientes para electrolitos, introducida por Friedman y Larsen [138], hace posible correlacionar propiedades termodinámicas en sistemas iónicos diferentes, tales como iones monovalentes disueltos en soluciones acuosas a muy alta temperatura, iones monovalentes en solventes orgánicos, iones polivalentes en soluciones acuosas o sales fundidas. De acuerdo a Friedman los sistemas iónicos con iguales parámetros reducidos se comportarán de manera similar. Las variables utilizadas para esta descripción son la temperatura reducida y la densidad reducida definidas por

$$T_r = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0kTa}{|z_+z_-|e^2} \quad (4.20)$$

$$\rho_r = \rho_n a^3 \quad (4.21)$$

donde a es la distancia de máxima aproximación entre los iones, ϵ la constante dieléctrica del solvente, z_i la carga de los iones y ρ_n es la densidad numérica de iones. Una solución acuosa de iones monovalentes a 25 °C con $a = 0,3$ nm tiene una $T_r = 0,420$, valor alejado de la temperatura reducida de los experimentos de asociación de cobre (II) y sulfato, que varió entre 0,105 a 25°C y 0,074 a 200 °C. Debe recordarse que en soluciones acuosas en las condiciones en que se hicieron los experimentos la temperatura reducida disminuye cuando aumenta la temperatura por la gran disminución de la constante dieléctrica del solvente.

Ciccotti *et al.* [133] hicieron simulaciones computacionales por dinámica molecular de la formación de pares iónicos de electrolitos 1:1 en un solvente medianamente polar. La figura 4.9 muestra el potencial de fuerza media¹ en función de la separación de los iones de carga opuesta que calcularon. Consideraron a los iones como esferas de carga

¹El potencial de fuerza media ($w(r)$) representa el trabajo reversible necesario para mover dos partículas dadas desde separación infinita hasta una separación relativa r en el medio, y está relacionado con la función de distribución radial $g(r)$ mediante $w(r) = -kT \ln g(r)$. Como el proceso se hace a número de moles, volumen y temperatura constante, $w(r)$ es el cambio de energía libre de Helmholtz del proceso.

puntual y al solvente como moléculas diatómicas dipolares ($\mu = 2,4$ D). Estimaron la constante dieléctrica del sistema en $\epsilon \simeq 15$. Los cálculos corresponden a un sistema de temperatura reducida aproximada $T_r \simeq 0,080$, del orden de las de nuestro experimento.

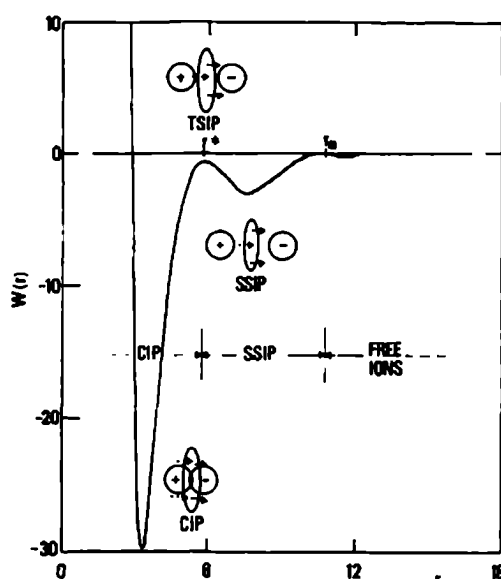


Figura 4.9: Potencial de fuerza media, en unidades de kT para un solvente de $\mu = 2,4$ D en función de la distancia entre iones r (Å) calculado por Ciccotti *et al.*[133].

Se observan dos mínimos en el potencial de fuerza media calculado por Ciccotti *et al.*, uno correspondiente a la formación de PSS, que resulta de la interacción del par iónico con el solvente, y otro más profundo, que es estabilizado por las interacciones coulombicas entre los iones, correspondiente a la formación de PIC.

De acuerdo con la figura 4.9, existe una barrera de energía libre entre las configuraciones PSS y PIC. Esta barrera debe su existencia a las interacciones del par iónico con las moléculas de solvente, ya que las fuerzas de interacción interiónicas son exclusivamente atractivas a esas separaciones, es decir que esta barrera es el resultado de dos fuerzas que se oponen: por un lado la fuerza coulombica interiónica atractiva, que

favorece la formación del PIC, y por otro lado la contribución del solvente, relacionada a la interacción ion-solvente, más importante en el PSS, favoreciendo su formación. La figura 4.10, publicada por Ciccotti *et al.* [132], muestra la descomposición de la fuerza efectiva sobre un ion en la fuerza directa (F_d) y en la contribución del solvente (ΔF), en función de la separación entre los iones. La fuerza directa representa la interacción ion-ion. A distancias interiónicas grandes esta interacción es principalmente coulombica. La contribución del solvente se refiere a la interacción de los iones con las moléculas de solvente que están formando la capa de hidratación.

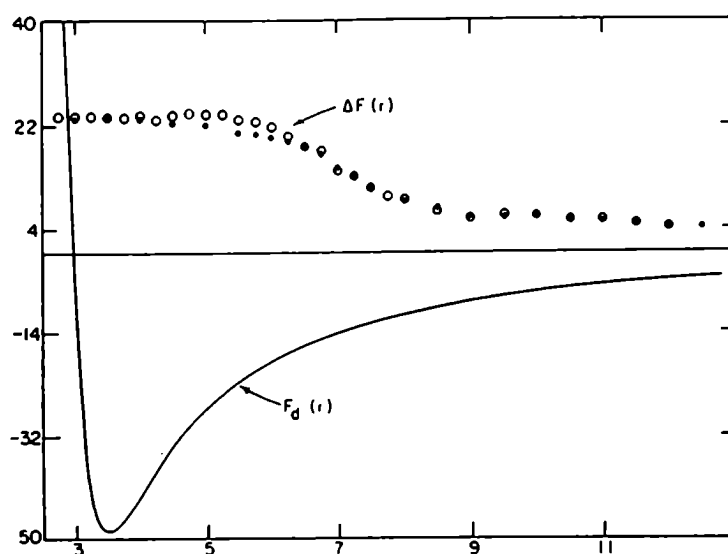


Figura 4.10: Descomposición en la fuerza directa (F_d) y en la contribución del solvente de la fuerza efectiva sobre un ion, en unidades de kT en función de la distancia entre iones ($r(A)$) calculado por Ciccotti *et al.* para solvente de momento dipolar: ● : $\mu = 2,4$ D, ○ : $\mu = 3,0$ D [132].

Tal como se observa, la fuerza directa entre iones de carga opuesta es negativa (atractiva), excepto a distancias interiónicas pequeñas, menores a 0,3 nm, donde se superpondrían las nubes electrónicas de los iones. Por el contrario, la contribución del solvente es siempre positiva, de acuerdo a la noción de que un solvente polar tiende a

separar los pares iónicos ya que en el proceso de formación de pares iónicos se pierde parte de la interacción de los iones con las moléculas de solvente en su capa de hidratación. A separaciones interiónicas intermedias, la contribución del solvente es mayor que la de la fuerza directa, dando origen a una barrera en el potencial de fuerza media.

Con el objetivo de estudiar la estabilidad relativa de los PSS y PIC en función de la temperatura, se estimó la constante del equilibrio II (K_{23}) a distintas temperaturas. Para el cálculo de K_{12} se utilizó el modelo de Bjerrum, tomando una distancia de máxima aproximación de 0,45 nm, correspondiente al par iónico separado por solvente. Hasta esta distancia de separación de los iones es correcto suponer que el valor de la constante dieléctrica es la que existe en el seno de la solución. Esta forma de estimar la constante de equilibrio para la formación del par iónico separado por solvente ya fue utilizada por otros autores [95, 121, 125]. A partir, entonces, del valor de K_{12} y del valor de K medido experimentalmente se puede obtener, de acuerdo a la ecuación 4.19, el valor de K_{23} . Los valores obtenidos se informan en la tabla 4.11. Se observa que los valores de K_{23} calculados aumentan con la temperatura. Esto indica que el cambio de entalpía del proceso de formación de un PIC a partir de un PSS es positivo, es decir, desfavorable al proceso. Sin embargo, la contribución entrópica a la formación de un PIC a partir de un PSS es favorable. Este término se hace más importante a medida que la temperatura aumenta, por lo que la estabilidad del PIC aumenta con relación a la estabilidad del PSS, al aumentar la temperatura.

Chialvo *et al.* [135] hicieron simulaciones computacionales de asociación de Na^+ y Cl^- en agua en condiciones cercanas al estado crítico del solvente. La figura 4.11 muestra el potencial de fuerza media en función de la distancia entre los iones, calculado por Chialvo *et al.* [135] para tres temperaturas diferentes a densidad constante.

Se observa que un aumento de la temperatura disminuye la barrera entre PSS y PIC, aumentando la estabilidad relativa del PIC. Esto está de acuerdo a los resultados que obtuvimos experimentalmente. Los tres estados elegidos por Chialvo *et al.* tienen

Tabla 4.11: Constantes de equilibrio de las distintas etapas de formación del par iónico. K_{exp} : constante global, medida experimentalmente, K_{12} calculada de acuerdo al modelo de Bjerrum con $a = 0,45$ nm, K_{23} calculada de acuerdo a la ecuación 4.11

Temperatura °C	Presión MPa	K_{exp}	K_{12} (Bjerrum)	K_{23}
24,36	0,10	207,9	204,5	-
34,67	0,10	233,6	217,7	-
48,60	0,10	295,9	238,8	(0,24)
75,68	5,98	625,0	290,0	1,15
100,36	5,42	925,9	366,9	1,52
123,88	5,98	1420	459,7	2,09
150,22	5,40	3802	625,2	5,08
175,90	6,02	8850	879,5	9,06
199,03	6,08	22026	1262	16,5

aproximadamente la misma temperatura reducida, es decir, el producto εT casi no varía, por lo que el efecto entálpico no influye apreciablemente sobre el equilibrio. Sin embargo, el efecto entrópico, favorecido por el aumento de temperatura, es el que provoca la mayor estabilidad relativa del PIC.

Además Chialvo *et al.* [135] estudiaron la estructura del solvente en las cercanías de los iones. Para ello analizaron la función de correlación radial y la función de correlación orientacional del solvente alrededor de los iones cuando éstos se encuentran a diferentes distancias que corresponden a los iones libres y a estructuras del tipo PSS y PIC. La función de correlación radial ya fue definida anteriormente y está relacionada con el número de moléculas de solvente alrededor del ion central, mientras que la función de correlación orientacional dada por $\langle \cos \theta \rangle$ (donde θ es el ángulo que forman el dipolo del agua y el vector que parte de la molécula de solvente hacia el ion) está relacionada con la orientación de la molécula de solvente respecto del campo eléctrico que genera el ion. Para agua pura, la función de correlación orientacional vale aproximadamente cero, mientras que los iones inducen un orden orientacional en su primer capa de solvatación

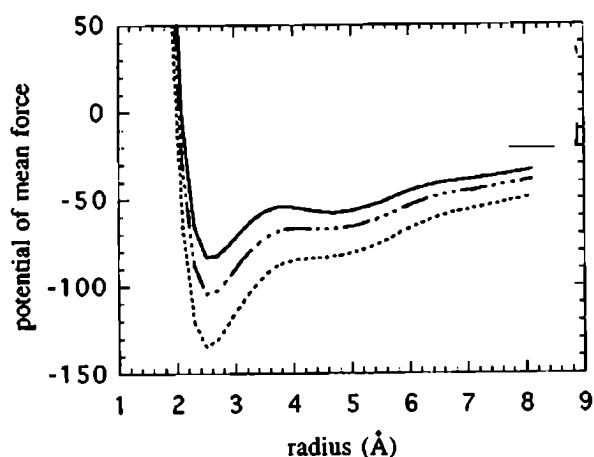


Figura 4.11: Potencial de fuerza media en función de la distancia para NaCl en agua. Resultados de dinámica molecular de Chialvo *et al.* [135]. Isocoras a densidad $0,483 \text{ g cm}^{-3}$. Línea sólida: $T = 406,34 \text{ °C}$ ($T_r = 0,110$), línea de trazos: $T = 503,4 \text{ °C}$ ($T_r = 0,109$), línea de puntos: $T = 632,8 \text{ °C}$ ($T_r \simeq 0,109$)

que se pierde rápidamente a distancias mayores.

La figura 4.12 muestra la función de correlación orientacional $\langle \cos \theta \rangle$ y la función de correlación radial sodio-agua g_{NaW} en función de la distancia calculadas por Chialvo *et al.* [135] para PIC, PSS y los iones libres. Se observa para las tres estructuras un pico en la función de correlación orientacional a aproximadamente $0,2 \text{ nm}$ del ion central. Se observa también un segundo pico correspondiente a la segunda capa de solvatación a alrededor de $0,5 \text{ nm}$ del ion central para los iones libres y para el PSS, este pico no aparece en el PIC. Chialvo *et al.* observaron que la cantidad de moléculas de agua en la primera capa de hidratación, relacionada con el área del pico de g_{NaW} a $0,2 \text{ nm}$, casi no cambia al pasar de los iones libres a los PSS, y que disminuye al formarse los PIC. Esto se debe a que el PSS tiene un mayor momento dipolar por lo que tendrá un mayor número de moléculas de solvente en su capa de hidratación que el PIC. En el proceso de formación de un PIC a partir de un PSS, parte de esta interacción ion-solvente se perderá, efecto desfavorable al proceso total. Por otro lado, la interacción culómbica

entre los iones será más fuerte, proceso favorable a la formación de un PIC. Tal como se señaló anteriormente la formación de un PIC a partir de un PSS es entálpicamente desfavorable, indicando que el efecto de las interacciones de los iones con el solvente predomina sobre el efecto de las interacciones de los iones entre sí. Por otro lado la contribución entrópica es favorable a la formación de PIC a partir de PSS ya que moléculas de solvente que tenían movimientos restringidos por formar parte de la capa de hidratación del PSS pasan al seno de la solución.

En el equilibrio de asociación iónica, resulta muy importante la participación de las interacciones ion-solvente. En los electrolitos 2:2, estas interacciones son muy fuertes, dando lugar a la existencia mayoritaria de PSS a temperatura ambiente. A medida que la temperatura aumenta, la fuerza de estas interacciones también aumenta. Sin embargo, en el proceso de asociación iónica predomina el término entrópico que favorece la formación de PIC. El proceso de pasaje de PSS a PIC involucra un cambio en el número de moléculas de solvente en la esfera de hidratación de las especies, dando lugar a un reordenamiento del solvente. Se trata de un proceso concertado y colectivo, que involucra moléculas de solvente vecinas a los iones.

Es importante destacar que a partir de medidas de espectrofotometría UV-visible ha sido posible estudiar la asociación de cobre y sulfato, independientemente del resto de los equilibrios que tenían lugar en solución, y estudiar la dependencia de este equilibrio con la temperatura. La interpretación de los resultados, por medio de un modelo tan sencillo como Bjerrum, permitió inferir la estabilidad relativa de las distintas estructuras de los pares iónicos. Además permitió visualizar la solvatación de las distintas especies en solución.

En el amplio ámbito de temperatura que se estudió en este trabajo, las propiedades del solvente cambian apreciablemente, por lo que se observan variaciones en las estabilidades relativas de los pares iónicos separados por solvente y los pares iónicos en contacto, a pesar que el ámbito de concentraciones estudiado no es muy grande.

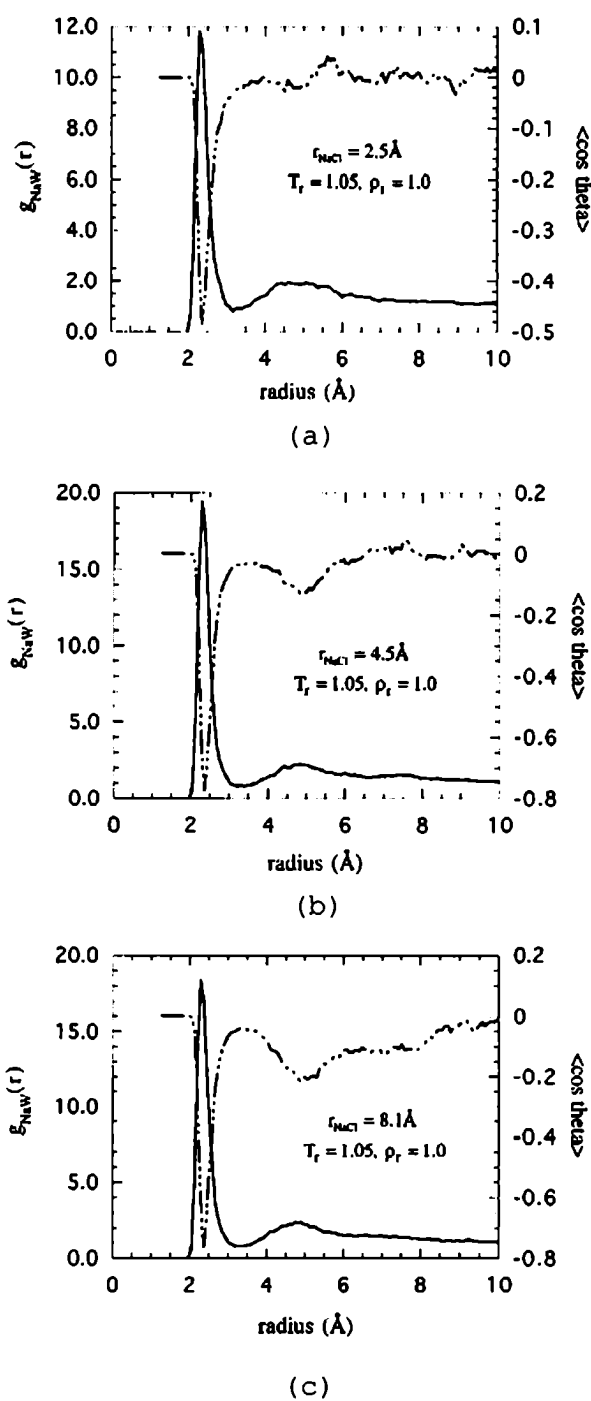


Figura 4.12: Función de correlación radial sodio-agua g_{NaW} (línea sólida) y función de correlación orientacional $\langle \cos \theta \rangle$ (línea de trazos) en función de la distancia a $406,3 \text{ }^\circ\text{C}$ y $0,322 \text{ g cm}^{-3}$ ($T_r = 0,062$). (a) configuración tipo PIC, (b) configuración tipo PSS, (c) iones libres. Cálculos de MD de Chialvo *et al.* [135]

Esta variación resultó muy interesante para la interpretación de los experimentos. Los resultados obtenidos concuerdan con los estudios de Raman, ultrasonido y relajación dieléctrica así como con los resultados obtenidos por simulación para sistemas con variables reducidas similares a las del experimento, corroborando las suposiciones efectuadas en el análisis de los resultados.

Capítulo 5

Conclusiones

Por medio de espectrofotometría UV-visible se estudió el comportamiento de dos sistemas acuosos químicamente diferentes en un amplio intervalo de temperaturas.

El método experimental desarrollado probó ser adecuado para el estudio termodinámico de electrolitos en soluciones acuosas a temperaturas superiores a la ambiente. Por otra parte resulta ventajoso desde el punto de vista de su relativa sencillez experimental, menor dependencia del modelo empleado para la interpretación de las mediciones y sensibilidad sólo a ciertas especies en solución, por lo que permite el estudio del equilibrio de interés en un medio donde ocurren varios equilibrios simultáneamente.

Se estudió el comportamiento ácido-base de un ácido orgánico débil, el 4-metilfenol, hasta 175 °C. Se obtuvieron las propiedades termodinámicas correspondientes así como la dependencia del equilibrio con la temperatura y la fuerza iónica. A partir del análisis de los corrimientos de los espectros de absorción de las especies con la temperatura se pudo obtener información sobre la diferencia en las interacciones del solvente con el soluto en su estado fundamental y en su estado excitado. Se concluyó que a medida que la temperatura aumenta, el número de uniones puente de hidrógeno entre el soluto y el solvente disminuye, probablemente debido a la mayor agitación térmica que hace que

las moléculas de solvente no se orienten en forma adecuada para este tipo de interacción específica.

El planteo del equilibrio en términos de la reacción isoculombica resultó ventajoso. Por un lado simplificó el análisis de las mediciones, ya que este equilibrio es menos dependiente de la fuerza iónica que el equilibrio de ionización correspondiente. Por otro lado, la dependencia en temperatura del equilibrio isoculombico es más sencilla ya que se puede suponer que el ΔC_p de la reacción es independiente de la temperatura. El estudio del equilibrio entre el 4-metilfenol y el 4-metilfenolato en términos de la reacción isoculombica permitió inferir el estado de solvatación de los iones. A partir de los valores de variación de entalpía de reacción calculados se observó que el ion oxhidrilo interactúa más fuertemente con el solvente que el ion 4-metilfenolato, efecto atribuido a su menor tamaño. Por otro lado, esta diferencia aumenta al aumentar la temperatura, ya que en esas condiciones aumenta el número de moléculas de agua que forman parte de la capa de hidratación de los iones.

Los resultados y tendencias obtenidas concuerdan con las obtenidas en estudios de sistemas químicamente similares.

Se estudió la asociación iónica de cobre (II) y sulfato acuosos. Se utilizó el enfoque químico, es decir, se supuso un equilibrio entre los iones libres y el par iónico. Se obtuvieron los valores de las constantes de equilibrio entre 25 y 200 °C y los valores de las propiedades termodinámicas correspondientes al equilibrio.

Se modelaron los resultados de acuerdo a la teoría de Bjerrum, obteniéndose información sobre la estructura de los pares iónicos en solución. A temperatura ambiente, los pares iónicos que se formaron fueron mayormente pares iónicos separados por solvente (PSS) y a temperaturas mayores a 100 °C predominaron los pares iónicos en contacto (PIC).

A partir de los valores de variación de entalpía y entropía de la reacción se observó que el aporte entálpico se opone al proceso de asociación iónica mientras que el

entrópico lo favorece. El cambio en las propiedades del agua, en particular el descenso de su constante dieléctrica, hace que la interacción ion-ion aumente en magnitud cuando la temperatura aumenta. Sin embargo, a partir de los experimentos se observó un aumento en la variación de la entalpía con la temperatura. Se concluyó entonces, que en soluciones acuosas de cobre (II) y anión sulfato la magnitud de las interacciones soluto-solvente aumentan en mayor medida que las interacciones soluto-soluto a medida que la temperatura del sistema aumenta.

Del análisis del equilibrio entre los PSS y los PIC surgió que el término entálpico es desfavorable a la formación del PIC a partir del PSS, probablemente debido a la gran magnitud de la energía de interacción soluto-solvente, que predomina sobre el aumento en la magnitud de la energía de interacción coulombica entre los iones en el pasaje de PSS a PIC. El término entrópico, por otro lado, resultó ser favorable a la formación de PIC debido a que el número de moléculas de solvente que se encuentran en la capa de hidratación del PIC, y por lo tanto tienen menor libertad de movimiento, es menor que el número de moléculas en la capa de hidratación del PSS.

De este estudio se concluye que en las soluciones de electrolitos acuosos la interacción de los iones con el solvente tiene una influencia muy grande sobre los equilibrios que ocurren en solución. Por otro lado, los grandes cambios que sufren las propiedades del agua con la temperatura hacen que estos equilibrios tengan una fuerte dependencia con ella, que es difícil de modelar para predecir el comportamiento de las soluciones, especialmente en las cercanías del punto crítico del solvente. Una manera de minimizar esta dependencia con la temperatura es por medio del planteo de las reacciones en términos isocoulombicos, pero esto no es siempre posible. Resulta, entonces, de suma importancia el estudio de soluciones de electrolitos en agua a alta temperatura para comprender y modelar su comportamiento.

Apéndice A

Medidas experimentales. Equilibrio del 4-metilfenol

Absorbancias medidas en los experimentos del estudio del equilibrio ácido-base del 4-metilfenol acuoso

Tabla A.1: Absorbancia medida en función de la longitud de onda para las soluciones estudiadas a 70.25 °C y 1.42 MPa de temperatura y presión promedio

Experimento	1	2	3
$10^3 m_{\text{HA}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.175	0.176	0.171
$10^3 m_{\text{NaOH}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	2.932	28.796
$10^3 m_{\text{NaCF}_3\text{SO}_3} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	0.000	0.000
Temperatura / °C	70.24	70.26	70.25
Presión / MPa	1.42	1.42	1.43
λ / nm	Absorbancia		
255	0.079	1.123	1.350
260	0.141	0.754	0.878
265	0.261	0.489	0.525
275	0.537	0.419	0.363
280	0.620	0.480	0.428
290	0.401	0.645	0.699
295	0.125	0.704	0.849
300	0.018	0.751	0.944
305	-0.003	0.682	0.903
310	0.005	0.601	0.754
315	0.002	0.354	0.446
320	-0.004	0.166	0.210
325	-0.005	0.060	0.086

Tabla A.2: Absorbancia medida en función de la longitud de onda para las soluciones estudiadas a 100.48 °C y 3.30 MPa de temperatura y presión promedio

Experimento	1	2	3	4
$10^3 m_{\text{HA}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.169	0.163	0.183	0.171
$10^3 m_{\text{NaOH}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	0.428	2.976	10.120
$10^3 m_{\text{NaCF}_3\text{SO}_3} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	0.000	0.000	0.000
Temperatura / °C	100.28	100.01	100.79	100.82
Presión / MPa	3.29	3.29	3.32	3.31
λ / nm	Absorbancia			
265	0.211	0.245	0.460	0.543
275	0.473	0.430	0.459	0.374
280	0.557	0.524	0.536	0.420
290	0.385	0.386	0.573	0.591
295	0.161	0.207	0.524	0.656
300	0.039	0.134	0.541	0.729
305	0.011	0.111	0.509	0.701
310	0.003	0.094	0.436	0.606
315	-0.001	0.059	0.298	0.425
320	0.006	0.033	0.162	0.218
325	-0.007	0.015	0.072	0.099

Tabla A.3: Absorbancia medida en función de la longitud de onda para las soluciones estudiadas a 148.73 °C y 3.31 MPa de temperatura y presión promedio

Experimento	1	2	3	4
$10^3 m_{\text{HA}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.175	0.176	0.174	0.171
$10^3 m_{\text{NaOH}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	2.932	10.120	28.786
$10^3 m_{\text{NaCF}_3\text{SO}_3} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	0.000	0.000	0.000
Temperatura / °C	148.80	148.90	148.83	148.39
Presión / MPa	3.25	3.31	3.40	3.27
λ / nm	Absorbancia			
260	0.127	0.529	0.891	1.150
265	0.205	0.411	0.624	0.832
275	0.463	0.490	0.520	0.566
280	0.566	0.553	0.548	0.570
285	0.531	0.584	0.569	0.600
290	0.431	0.517	0.607	0.678
295	0.190	0.396	0.610	0.755
300	0.059	0.351	0.628	0.823
305	0.015	0.325	0.652	0.929
310	0.009	0.300	0.611	0.843
315	0.005	0.254	0.512	0.744
320	0.007	0.178	0.394	0.577
325	-0.004	0.123	0.273	0.424
330	-0.003	0.075	0.178	0.290
335	0.009	0.049	0.118	0.196
340	0.006	0.037	0.068	0.115

Tabla A.4: Absorbancia medida en función de la longitud de onda para las soluciones estudiadas a 174.86 °C y 4.57 MPa de temperatura y presión promedio

Experimento	1	2	3	4
$10^3 m_{\text{HA}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.175	0.176	0.174	0.171
$10^3 m_{\text{NaOH}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	2.932	10.120	28.796
$10^3 m_{\text{NaCF}_3\text{SO}_3} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	0.000	0.000	0.000
Temperatura / °C	174.85	174.86	174.86	174.87
Presión / MPa	4.56	4.58	4.60	4.56
λ / nm	Absorbancia			
260	0.147	0.517	0.978	1.340
265	0.203	0.461	0.774	1.010
270	0.310	0.477	0.650	0.803
275	0.429	0.521	0.614	0.688
280	0.563	0.564	0.631	0.641
285	0.530	0.562	0.624	0.664
290	0.431	0.513	0.614	0.708
295	0.227	0.376	0.592	0.737
300	0.094	0.309	0.589	0.811
305	0.041	0.282	0.618	0.867
310	0.032	0.284	0.610	0.853
315	0.014	0.252	0.574	0.790
320	0.024	0.212	0.484	0.674
325	0.013	0.157	0.404	0.562
330	0.013	0.148	0.327	0.469
335	0.006	0.102	0.248	0.364
340	-0.006	0.080	0.189	0.272

Tabla A.5: Absorbancia medida en función de la longitud de onda para las soluciones estudiadas a 70.25 °C y 1.42 MPa de temperatura y presión promedio

Experimento	1	2	3
$10^3 m_{\text{HA}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.175	0.176	0.171
$10^3 m_{\text{NaOH}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	2.932	28.796
$10^3 m_{\text{NaCF}_3\text{SO}_3} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	0.000	0.000
Temperatura / °C	70.24	70.26	70.25
Presión / MPa	1.42	1.42	1.43
λ / nm	Absorbancia		
255	0.079	1.123	1.350
260	0.141	0.754	0.878
265	0.261	0.489	0.525
275	0.537	0.419	0.363
280	0.620	0.480	0.428
290	0.401	0.645	0.699
295	0.125	0.704	0.849
300	0.018	0.751	0.944
305	-0.003	0.682	0.903
310	0.005	0.601	0.754
315	0.002	0.354	0.446
320	-0.004	0.166	0.210
325	-0.005	0.060	0.086

Tabla A.6: Absorbancia medida en función de la longitud de onda para las soluciones estudiadas a 101.45 °C y 3.42 MPa de temperatura y presión promedio

Experimento	1	2	3	4
$10^3 m_{\text{HA}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.220	0.201	0.208	0.219
$10^3 m_{\text{NaOH}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	2.813	10.078	30.553
$10^3 m_{\text{NaCF}_3\text{SO}_3} / \text{mol kg}^{-1}$	105.525	96.667	101.827	72.835
Temperatura / °C	101.61	101.64	101.00	101.56
Presión / MPa	3.43	3.42	3.42	3.43
λ / nm	Absorbancia			
260	0.180	0.695	0.993	1.240
265	0.282	0.503	0.651	0.762
275	0.577	0.510	0.465	0.487
280	0.735	0.590	0.535	0.548
290	0.508	0.599	0.705	0.773
295	0.218	0.566	0.799	0.963
300	0.062	0.549	0.872	1.060
305	0.029	0.525	0.872	1.040
310	0.022	0.454	0.735	0.900
315	0.022	0.319	0.496	0.614
320	0.017	0.177	0.280	0.339
325	0.015	0.095	0.117	0.159
330	0.021	0.049	0.058	0.076

Tabla A.7: Absorbancia medida en función de la longitud de onda para las soluciones estudiadas a 126.74 °C y 3.44 MPa de temperatura y presión promedio

Experimento	1	2	3	4
$10^3 m_{\text{HA}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.220	0.201	0.219	0.208
$10^3 m_{\text{NaOH}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	2.813	30.553	10.078
$10^3 m_{\text{NaCF}_3\text{SO}_3} / \text{mol kg}^{-1}$	105.525	96.667	72.835	101.827
Temperatura / °C	126.70	126.73	126.79	126.73
Presión / MPa	3.43	3.47	3.49	3.37
λ / nm	Absorbancia			
265	0.273	0.487	0.876	0.655
270	0.409	0.466	0.641	0.544
280	0.660	0.574	0.568	0.545
285	0.664	0.618	0.654	0.634
290	0.527	0.574	0.786	0.670
295	0.251	0.467	0.910	0.720
300	0.094	0.396	1.010	0.755
305	0.046	0.406	1.040	0.755
310	0.042	0.363	0.948	0.688
315	0.031	0.284	0.736	0.545
320	0.040	0.200	0.512	0.365
325	0.032	0.143	0.306	0.223
330	0.034	0.096	0.178	0.130

Tabla A.8: Absorbancia medida en función de la longitud de onda para las soluciones estudiadas a 149.95 °C y 3.61 MPa de temperatura y presión promedio

Experimento	1	2	3	4
$10^3 m_{\text{HA}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.221	0.202	0.220	0.209
$10^3 m_{\text{NaOH}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	2.813	30.553	10.078
$10^3 m_{\text{NaCF}_3\text{SO}_3} / \text{mol kg}^{-1}$	105.525	96.667	72.835	101.827
Temperatura / °C	150.00	149.78	150.00	150.00
Presión / MPa	3.48	3.64	3.64	3.67
λ / nm	Absorbancia			
260	0.173	0.511	1.230	0.889
265	0.238	0.408	0.820	0.623
270	0.378	0.447	0.636	0.547
280	0.641	0.582	0.565	0.555
290	0.472	0.514	0.737	0.620
295	0.212	0.390	0.836	0.592
300	0.067	0.311	0.901	0.604
305	0.023	0.302	0.956	0.627
310	0.011	0.289	0.905	0.577
315	0.002	0.234	0.717	0.447
320	0.004	0.175	0.474	0.303
325	-0.003	0.111	0.285	0.169
330	0.006	0.079	0.177	0.095
335	0.013	0.060	0.097	0.060
340	-0.002	0.052	0.056	0.042

Tabla A.9: Absorbancia medida en función de la longitud de onda para las soluciones estudiadas a 175.97 °C y 4.70 MPa de temperatura y presión promedio

Experimento	1	2	3	4
$10^3 m_{\text{HA}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.220	0.208	0.219	0.201
$10^3 m_{\text{NaOH}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	10.078	30.553	2.813
$10^3 m_{\text{NaCF}_3\text{SO}_3} / \text{mol kg}^{-1}$	105.525	101.827	72.835	96.667
Temperatura / °C	176.11	175.82	175.98	175.98
Presión / MPa	4.71	4.70	4.72	4.69
λ / nm	Absorbancia			
295	0.221	0.509	0.747	0.322
300	0.084	0.496	0.846	0.236
305	0.030	0.495	0.892	0.202
310	0.021	0.478	0.859	0.191
315	0.001	0.390	0.750	0.161
320	0.008	0.310	0.596	0.122
325	0.015	0.219	0.443	0.092
330	0.009	0.167	0.336	0.069
335	0.006	0.127	0.257	0.051

Tabla A.10: Absorbancia medida en función de la longitud de onda para las soluciones estudiadas a 69.35 °C y 4.72 MPa de temperatura y presión promedio

Experimento	1	2	3	4
$10^3 m_{\text{HA}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.166	0.190	0.226	0.226
$10^3 m_{\text{NaOH}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	8.824	2.931	51.305
$10^3 m_{\text{NaCF}_3\text{SO}_3} / \text{mol kg}^{-1}$	30.111	16.281	23.565	0.000
Temperatura / °C	69.20	69.40	69.40	69.40
Presión / MPa	4.72	4.64	4.82	4.71
λ / nm	Absorbancia			
290	0.339	0.694	0.764	0.846
295	0.101	0.814	0.842	1.050
300	0.009	0.857	0.830	1.140
305	0.013	0.815	0.800	1.080
310	-0.001	0.640	0.628	0.820
315	0.006	0.388	0.390	0.486
320	0.005	0.182	0.178	0.225
325	-0.007	0.064	0.063	0.073

Tabla A.11: Absorbancia medida en función de la longitud de onda para las soluciones estudiadas a 100.13 °C y 4.73 MPa de temperatura y presión promedio

Experimento	1	2	3	4
$10^3 m_{\text{HA}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.166	0.190	0.226	0.226
$10^3 m_{\text{NaOH}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	8.824	2.931	51.305
$10^3 m_{\text{NaCF}_3\text{SO}_3} / \text{mol kg}^{-1}$	30.111	16.281	23.565	0.000
Temperatura / °C	100.49	100.45	99.17	100.41
Presión / MPa	4.85	4.85	4.41	4.83
λ / nm	Absorbancia			
260	0.136	0.818	0.724	1.160
265	0.212	0.527	0.510	0.723
270	0.322	0.419	0.469	0.546
275	0.438	0.425	0.514	0.477
280	0.548	0.466	0.607	0.526
290	0.349	0.644	0.675	0.817
295	0.128	0.677	0.606	0.952
300	0.041	0.741	0.620	1.070
305	0.022	0.753	0.612	1.120
310	0.015	0.611	0.508	0.959
315	0.003	0.418	0.342	0.651
320	0.012	0.221	0.190	0.346
325	0.009	0.086	0.087	0.161
330	0.009	0.039	0.034	0.064

Tabla A.12: Absorbancia medida en función de la longitud de onda para las soluciones estudiadas a 126.27 °C y 4.76 MPa de temperatura y presión promedio

Experimento	1	2	3	4
$10^3 m_{\text{HA}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.166	0.189	0.226	0.226
$10^3 m_{\text{NaOH}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	8.829	51.325	2.927
$10^3 m_{\text{NaCF}_3\text{SO}_3} / \text{mol kg}^{-1}$	30.091	16.251	0.000	23.535
Temperatura / °C	126.15	126.36	126.27	126.29
Presión / MPa	4.78	4.78	4.77	4.72
λ / nm	Absorbancia			
260	0.136	0.852	1.310	0.647
265	0.217	0.592	0.828	0.541
270	0.296	0.454	0.589	0.485
275	0.407	0.448	0.500	0.549
280	0.513	0.472	0.527	0.622
285	0.485	0.530	0.607	0.621
290	0.382	0.571	0.765	0.618
295	0.186	0.625	0.951	0.511
300	0.068	0.650	1.030	0.478
305	0.043	0.641	1.070	0.472
310	0.040	0.591	0.967	0.433
315	0.032	0.454	0.722	0.340
320	0.024	0.281	0.467	0.224

Tabla A.13: Absorbancia medida en función de la longitud de onda para las soluciones estudiadas a 145.37 °C y 4.83 MPa de temperatura y presión

Experimento	1	2	3
$10^3 m_{\text{HA}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.166	0.189	0.226
$10^3 m_{\text{NaOH}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	8.829	51.325
$10^3 m_{\text{NaCF}_3\text{SO}_3} / \text{mol kg}^{-1}$	30.091	16.251	0.000
Temperatura / °C	145.33	145.69	145.00
Presión / MPa	4.84	4.83	4.81
λ / nm	Absorbancia		
260	0.158	0.750	1.160
265	0.210	0.549	0.936
270	0.305	0.479	0.623
275	0.406	0.460	0.539
280	0.489	0.527	0.589
285	0.479	0.529	0.641
290	0.372	0.546	0.736
295	0.193	0.527	0.878
300	0.078	0.566	1.000
305	0.040	0.560	1.080
310	0.029	0.494	0.940
315	0.030	0.407	0.739
320	0.032	0.269	0.483
325	0.025	0.160	0.286
330	0.015	0.086	0.147

Tabla A.14: Absorbancia medida en función de la longitud de onda para las soluciones estudiadas a 172.04 °C y 4.77 MPa de temperatura y presión promedio

Experimento	1	2	3
$10^3 m_{\text{HA}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.166	0.190	0.226
$10^3 m_{\text{NaOH}} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	8.824	51.305
$10^3 m_{\text{NaCF}_3\text{SO}_3} / \text{mol kg}^{-1}$	30.091	16.251	0.000
Temperatura / °C	171.89	172.23	172.00
Presión / MPa	4.78	4.81	4.73
λ / nm	Absorbancia		
260	0.158	0.791	1.600
265	0.204	0.623	1.090
270	0.295	0.553	0.774
275	0.398	0.534	0.686
290	0.376	0.561	0.721
295	0.220	0.514	0.805
300	0.090	0.519	0.936
305	0.059	0.533	1.020
310	0.038	0.532	0.966
315	0.033	0.477	0.852
320	0.032	0.430	0.700
325	0.027	0.336	0.510

Apéndice B

Medidas experimentales. Equilibrio de asociación de cobre (II) y sulfato acuosos

Absorbancias medidas en los experimentos del estudio de la constante del equilibrio de asociación iónica de cobre (II) y sulfato acuosos

Tabla B.1: Absorbancia medida en función de la longitud de onda para las soluciones estudiadas a 75.68 °C y 5.98 MPa de temperatura y presión promedio

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$10^3 m_{\text{CuSO}_4}$ / mol kg ⁻¹	0.000	2.281	5.786	7.016	2.764	0.000	2.124	4.670	8.451
$10^3 m_{\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2}$ / mol kg ⁻¹	9.112	4.864	2.077	0.000	6.121	6.811	4.196	2.126	0.000
$10^3 m_{\text{HClO}_4}$ / mol kg ⁻¹	23.481	22.422	23.286	20.615	18.633	20.035	21.956	19.270	18.584
$10^3 m_{\text{NaClO}_4}$ / mol kg ⁻¹	20.656	20.838	20.575	19.829	0.000	80.692	81.133	80.164	80.396
$10^3 m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ / mol kg ⁻¹	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Temperatura / °C	75.18	75.20	75.22	75.24	75.24	76.24	76.26	76.27	76.26
Presión / MPa	6.00	5.94	6.01	6.01	6.00	5.98	5.97	5.97	5.97
λ / nm	Absorbancia								
265	0.105	0.290	0.687	0.800	0.496	0.083	0.224	0.504	1.001
270	0.054	0.224	0.552	0.667	0.388	0.031	0.158	0.391	0.846
275	0.034	0.193	0.469	0.571	0.316	0.022	0.137	0.327	0.681
280	0.031	0.145	0.366	0.439	0.250	0.013	0.097	0.254	0.568
285	0.018	0.106	0.267	0.326	0.181	0.005	0.075	0.181	0.427
290	0.009	0.075	0.199	0.247	0.135	0.004	0.048	0.136	0.311
295	0.002	0.058	0.140	0.180	0.097	0.011	0.044	0.107	0.231
300	0.004	0.040	0.102	0.125	0.072	0.007	0.032	0.075	0.170
305	0.003	0.032	0.072	0.086	0.056	0.002	0.027	0.052	0.116
310	0.004	0.022	0.048	0.062	0.034	0.004	0.023	0.038	0.080

Tabla B.2: Absorbancia medida en función de la longitud de onda para las soluciones estudiadas a 100.36 °C y 5.42 MPa de temperatura y presión promedio

Experimento	1	2	3	4	5	6	7
$10^3 m_{\text{CuSO}_4} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	2.286	5.782	7.018	0.000	2.124	4.670
$10^3 m_{\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2} / \text{mol kg}^{-1}$	9.110	4.861	2.075	0.000	6.811	4.196	2.126
$10^3 m_{\text{HClO}_4} / \text{mol kg}^{-1}$	23.482	22.421	23.285	20.615	20.035	21.956	19.270
$10^3 m_{\text{NaClO}_4} / \text{mol kg}^{-1}$	20.661	20.842	20.579	19.830	80.692	81.133	80.164
$10^3 m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Temperatura / °C	99.67	99.65	99.66	99.72	99.92	99.96	100.74
Presión / MPa	5.89	5.89	5.83	5.88	6.15	6.18	6.16
	Absorbancia						
λ / nm							
310	0.003	0.031	0.096	0.116	0.009	0.032	0.075
315	0.003	0.030	0.077	0.088	0.002	0.018	0.048
320	0.008	0.019	0.049	0.061	0.002	0.017	0.042
325	0.005	0.014	0.036	0.038	0.005	0.015	0.026
330	0.005	0.014	0.025	0.028	0.003	0.009	0.018
335	-0.006	0.001	0.012	0.016	0.007	0.009	0.015
340	-0.001	0.003	0.013	0.016	0.004	0.010	0.010

Tabla B.3: Absorbancia medida en función de la longitud de onda para las soluciones estudiadas a 100.36 °C y 5.42 MPa de temperatura y presión promedio (continuación)

Experimento	8	9	10	11	12	13	14
$10^3 m_{\text{CuSO}_4}$ / mol kg ⁻¹	8.451	0.000	3.582	6.997	6.973	7.074	6.927
$10^3 m_{\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2}$ / mol kg ⁻¹	0.000	7.034	3.453	0.000	0.000	0.000	0.000
$10^3 m_{\text{HClO}_4}$ / mol kg ⁻¹	18.584	7.555	6.213	5.318	5.235	5.501	5.062
$10^3 m_{\text{NaClO}_4}$ / mol kg ⁻¹	80.396	48.644	41.651	30.649	20.002	9.934	0.000
$10^3 m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ / mol kg ⁻¹	0.000	0.000	0.000	0.000	3.084	5.992	9.843
Temperatura / °C	100.77	100.80	100.83	100.82	100.83	100.83	100.83
Presión / MPa	6.18	4.64	4.63	4.63	4.59	4.58	4.63
λ / nm	Absorbancia						
310	0.165	-0.001	0.138	0.296	0.449	0.563	0.637
315	0.117	0.001	0.093	0.197	0.315	0.380	0.450
320	0.081	0.002	0.061	0.140	0.209	0.260	0.300
325	0.058	0.001	0.046	0.087	0.142	0.183	0.200
330	0.038	-0.003	0.027	0.056	0.090	0.115	0.131
335	0.029	-0.005	0.017	0.032	0.057	0.075	0.081
340	0.022	0.003	0.012	0.031	0.044	0.052	0.063

Tabla B.4: Absorbancia medida en función de la longitud de onda para las soluciones estudiadas a 123.88 °C y 5.98 MPa de temperatura y presión promedio

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8
$10^3 m_{\text{CuSO}_4} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	2.505	7.072	9.819	2.764	7.248	0.000	2.285
$10^3 m_{\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2} / \text{mol kg}^{-1}$	9.647	7.012	2.988	0.000	6.121	3.639	9.110	4.860
$10^3 m_{\text{HClO}_4} / \text{mol kg}^{-1}$	59.980	27.626	25.131	26.864	18.633	21.230	23.482	22.421
$10^3 m_{\text{NaClO}_4} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	9.496	20.661	20.842
$10^3 m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Temperatura / °C	124.91	124.81	124.80	124.81	124.83	124.86	122.64	122.62
Presión / MPa	6.17	6.15	6.14	6.14	6.10	6.07	5.90	5.95
λ / nm	Absorbancia							
310	0.011	0.064	0.241	0.325	0.101	0.295	0.005	0.050
315	0.002	0.048	0.175	0.235	0.072	0.214	0.005	0.043
320	0.007	0.041	0.132	0.172	0.057	0.160	-0.001	0.029
325	0.006	0.029	0.092	0.116	0.036	0.107	0.001	0.017
330	0.010	0.016	0.059	0.084	0.028	0.078	0.002	0.013
335	0.005	0.016	0.045	0.057	0.022	0.052	0.001	0.009
340	0.003	0.013	0.027	0.038	0.015	0.036	0.004	0.003

Tabla B.5: Absorbancia medida en función de la longitud de onda para las soluciones estudiadas a 123.88 °C y 5.98 MPa de temperatura y presión promedio (continuación)

Experimento	9	10	11	12	13	14	15	16
$10^3 m_{\text{CuSO}_4} / \text{mol kg}^{-1}$	5.782	7.018	0.000	1.819	4.358	5.803	0.000	3.582
$10^3 m_{\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2} / \text{mol kg}^{-1}$	2.075	0.000	5.012	3.434	1.265	0.000	7.034	3.453
$10^3 m_{\text{HClO}_4} / \text{mol kg}^{-1}$	23.285	20.615	21.029	18.866	18.312	17.886	7.555	6.213
$10^3 m_{\text{NaClO}_4} / \text{mol kg}^{-1}$	20.578	19.830	81.174	81.664	81.645	79.642	48.644	41.651
$10^3 m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Temperatura / °C	122.63	122.64	123.72	123.75	123.77	123.76	123.79	123.79
Presión / MPa	5.97	5.97	5.98	5.95	5.97	5.85	5.69	5.68
λ / nm	Absorbancia							
310	0.142	0.198	0.000	0.032	0.089	0.128	0.001	0.233
315	0.104	0.142	0.004	0.027	0.067	0.092	0.002	0.163
320	0.073	0.095	0.002	0.018	0.046	0.065	0.002	0.122
325	0.055	0.067	0.001	0.008	0.026	0.046	0.000	0.082
330	0.036	0.041	0.004	0.012	0.027	0.033	-0.005	0.052
335	0.025	0.030	0.000	0.006	0.017	0.022	0.000	0.038
340	0.018	0.022	0.001	0.005	0.014	0.018	0.001	0.024

Tabla B.6: Absorbancia medida en función de la longitud de onda para las soluciones estudiadas a 150,22 °C y 5,40 MPa de temperatura y presión promedio. En las soluciones marcadas con (*) el anión ClO_4^- fue reemplazado por CF_3SO_3^-

Experimento	1	2 (*)	3	4	5	6	7	8
$10^3 m_{\text{CuSO}_4} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	0.000	1.315	4.127	5.409	2.536	4.587	9.293
$10^3 m_{\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2} / \text{mol kg}^{-1}$	6.473	4.560	4.883	1.515	0.000	7.602	5.527	0.000
$10^3 m_{\text{HClO}_4} / \text{mol kg}^{-1}$	24.494	33.983	24.848	24.765	24.469	49.364	51.295	51.707
$10^3 m_{\text{NaClO}_4} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
$10^3 m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Temperatura / °C	149.36	150.71	149.27	149.33	149.35	149.51	149.48	149.52
Presión / MPa	4.07	6.02	4.07	4.17	4.17	4.02	4.03	4.06
λ / nm	Absorbancia							
290	0.016	0.021	0.107	0.354	0.426	0.150	0.254	0.502
295	0.013	0.014	0.085	0.276	0.345	0.125	0.206	0.402
300	0.008	0.021	0.063	0.216	0.276	0.097	0.157	0.321
305	0.007	0.021	0.058	0.171	0.215	0.075	0.131	0.252
310	0.007	0.021	0.041	0.127	0.170	0.060	0.099	0.194
315	0.002	0.014	0.031	0.096	0.124	0.047	0.075	0.149
320	0.006	0.019	0.023	0.070	0.093	0.041	0.058	0.113
325	-0.002	0.020	0.017	0.049	0.065	0.026	0.042	0.082

Tabla B.7: Absorbancia medida en función de la longitud de onda para las soluciones estudiadas a 150,22 °C y 5,40 MPa de temperatura y presión promedio. En las soluciones marcadas con (*) el anión ClO_4^- fue reemplazado por CF_3SO_3^- (continuación)

Experimento	9	10	11	12	13	14	15
$10^3 m_{\text{CuSO}_4}$ / mol kg^{-1}	0.000	2.427	3.842	5.550	0.000	2.124	4.670
$10^3 m_{\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2}$ / mol kg^{-1}	6.697	3.601	1.784	0.000	6.811	4.196	2.126
$10^3 m_{\text{HClO}_4}$ / mol kg^{-1}	22.397	21.864	22.990	20.783	20.035	21.956	19.270
$10^3 m_{\text{NaClO}_4}$ / mol kg^{-1}	20.265	19.597	19.268	19.461	80.692	81.133	80.164
$10^3 m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ / mol kg^{-1}	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Temperatura / °C	149.70	149.74	149.71	149.73	151.16	151.17	151.19
Presión / MPa	5.96	5.95	5.92	5.91	6.05	6.07	6.17
λ / nm	Absorbancia						
290	0.012	0.195	0.285	0.473	0.016	0.152	0.445
295	0.013	0.162	0.222	0.395	0.014	0.117	0.351
300	0.012	0.125	0.185	0.311	0.010	0.101	0.285
305	0.000	0.097	0.136	0.233	0.006	0.073	0.214
310	0.005	0.074	0.114	0.191	0.009	0.058	0.170
315	0.004	0.056	0.079	0.140	0.009	0.044	0.126
320	0.002	0.038	0.056	0.106	0.006	0.036	0.091
325	0.004	0.031	0.045	0.073	0.000	0.025	0.067

Tabla B.8: Absorbancia medida en función de la longitud de onda para las soluciones estudiadas a 150,22 °C y 5,40 MPa de temperatura y presión promedio. En las soluciones marcadas con (*) el anión ClO_4^- fue reemplazado por CF_3SO_3^- (continuación)

Experimento	16	17 (*)	18 (*)	19 (*)	20 (*)	21 (*)	22 (*)
$10^3 m_{\text{CuSO}_4}$ / mol kg ⁻¹	8.451	2.201	4.566	6.461	3.434	2.002	6.287
$10^3 m_{\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2}$ / mol kg ⁻¹	0.000	3.051	1.323	0.000	1.977	4.004	0.000
$10^3 m_{\text{HClO}_4}$ / mol kg ⁻¹	18.584	29.870	23.300	23.287	27.351	27.098	27.968
$10^3 m_{\text{NaClO}_4}$ / mol kg ⁻¹	80.396	0.000	0.000	0.000	8.920	23.261	47.192
$10^3 m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ / mol kg ⁻¹	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Temperatura / °C	151.22	150.77	150.78	150.80	150.77	150.78	150.77
Presión / MPa	6.16	5.96	6.01	5.99	6.02	6.01	6.02
λ / nm	Absorbancia						
290	1.145	0.145	0.422	0.636	0.223	0.140	0.384
295	0.880	0.114	0.336	0.531	0.178	0.106	0.327
300	0.718	0.100	0.270	0.433	0.151	0.098	0.259
305	0.556	0.081	0.218	0.339	0.121	0.072	0.205
310	0.432	0.066	0.173	0.257	0.097	0.061	0.160
315	0.325	0.050	0.130	0.203	0.073	0.046	0.121
320	0.243	0.040	0.106	0.152	0.059	0.042	0.095
325	0.174	0.035	0.079	0.117	0.047	0.037	0.071

Tabla B.9: Absorbancia medida en función de la longitud de onda para las soluciones estudiadas a 175,92 °C y 6,03 MPa de temperatura y presión promedio. En las soluciones inaradas con (*) el anión ClO₄⁻ fue reemplazado por CF₃SO₃⁻

Experimento	1	2 (*)	3	4	5	6	7	8
10 ³ m _{CuSO₄} / mol kg ⁻¹	0.000	0.000	2.503	7.074	9.822	2.762	7.251	2.427
10 ³ m _{Cu(ClO₄)₂} / mol kg ⁻¹	9.652	4.560	7.012	2.989	0.000	6.118	3.640	3.601
10 ³ m _{HClO₄} / mol kg ⁻¹	59.977	33.983	27.631	25.128	26.866	18.632	21.227	21.864
10 ³ m _{NaClO₄} / mol kg ⁻¹	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	9.498	19.597
10 ³ m _{Na₂SO₄} / mol kg ⁻¹	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Temperatura / °C	177.35	174.80	177.41	177.41	177.43	177.41	177.30	175.45
Presión / MPa	6.13	6.02	6.17	6.13	6.12	6.03	5.97	5.96
λ / nm	Absorbancia							
300	0.010	0.005	0.218	0.811	1.158	0.303	1.032	0.216
305	0.008	0.001	0.179	0.678	0.889	0.248	0.821	0.162
310	0.005	-0.002	0.134	0.518	0.723	0.198	0.666	0.134
315	0.006	0.011	0.109	0.413	0.548	0.150	0.497	0.093
320	0.004	-0.003	0.076	0.308	0.422	0.124	0.400	0.063
325	0.005	0.003	0.061	0.237	0.324	0.095	0.295	0.033
330	0.005	0.001	0.042	0.177	0.238	0.076	0.227	0.017

Tabla B.10: Absorbancia medida en función de la longitud de onda para las soluciones estudiadas a 175,92 °C y 6,03 MPa de temperatura y presión promedio. En las soluciones marcadas con (*) el anión ClO_4^- fue reemplazado por CF_3SO_3^- (continuación)

Experimento	9	10	11 (*)	12 (*)	13 (*)	14 (*)	15 (*)	16 (*)
$10^3 m_{\text{CuSO}_4}$ / mol kg^{-1}	3.842	5.550	2.201	4.566	6.461	3.434	2.002	6.287
$10^3 m_{\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2}$ / mol kg^{-1}	1.784	0.000	3.051	1.323	0.000	1.977	4.004	0.000
$10^3 m_{\text{HClO}_4}$ / mol kg^{-1}	22.990	20.783	29.870	23.300	23.287	27.351	27.098	27.968
$10^3 m_{\text{NaClO}_4}$ / mol kg^{-1}	19.268	19.461	0.000	0.000	0.000	8.920	23.261	47.192
$10^3 m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ / mol kg^{-1}	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Temperatura / °C	175.45	175.43	174.84	174.84	174.90	174.90	174.92	174.93
Presión / MPa	6.03	6.03	6.03	6.01	5.98	5.99	5.89	6.03
λ / nm	Absorbancia							
300	0.278	0.444	0.114	0.348	0.565	0.182	0.099	0.325
305	0.221	0.350	0.085	0.284	0.451	0.140	0.082	0.262
310	0.176	0.279	0.067	0.215	0.355	0.108	0.060	0.200
315	0.129	0.221	0.057	0.178	0.279	0.089	0.058	0.157
320	0.095	0.164	0.040	0.126	0.205	0.062	0.033	0.112
325	0.060	0.131	0.035	0.101	0.147	0.046	0.028	0.086
330	0.046	0.118	0.020	0.071	0.111	0.029	0.018	0.060

Tabla B.11: Absorbancia medida en función de la longitud de onda para las soluciones estudiadas a 199,03 °C y 6.08 MPa de temperatura y presión promedio. En las soluciones marcadas con (*) el anión ClO₄⁻ fue reemplazado por CF₃SO₃⁻

Experimento	1	2 (*)	3	4	5	6	7	8	9
10 ³ m _{CuSO₄} / mol kg ⁻¹	0.000	0.000	3.140	5.543	3.222	5.747	3.323	5.309	3.093
10 ³ m _{Cu(ClO₄)₂} / mol kg ⁻¹	5.467	4.694	2.880	0.000	3.002	0.000	2.511	0.000	4.786
10 ³ m _{HClO₄} / mol kg ⁻¹	24.737	27.318	24.745	25.985	37.460	36.897	27.276	35.758	27.456
10 ³ m _{NaClO₄} / mol kg ⁻¹	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	26.382	24.064	49.975	44.617
10 ³ m _{Na₂SO₄} / mol kg ⁻¹	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Temperatura / °C	200.35	197.84	200.39	200.32	200.35	200.36	200.35	200.36	200.30
Presión / MPa	6.93	5.36	6.86	6.88	6.89	6.89	6.91	6.88	6.93
λ / nm	Absorbancia								
270	0.173	0.152	0.671	0.997	0.499	0.658	0.533	0.521	0.648
275	0.096	0.086	0.592	0.932	0.396	0.577	0.475	0.472	0.549
280	0.055	0.061	0.539	0.858	0.347	0.500	0.411	0.409	0.464
285	0.038	0.036	0.447	0.742	0.286	0.456	0.360	0.357	0.405
290	0.018	0.029	0.378	0.648	0.251	0.393	0.310	0.304	0.329
295	0.020	0.016	0.329	0.562	0.217	0.331	0.260	0.267	0.284
300	0.010	0.010	0.279	0.482	0.182	0.276	0.215	0.229	0.241
305	0.001	0.017	0.227	0.382	0.155	0.235	0.186	0.189	0.202
310	0.002	0.012	0.179	0.306	0.114	0.187	0.143	0.150	0.161
315	0.001	0.010	0.150	0.245	0.089	0.135	0.114	0.108	0.117
320	-0.005	0.011	0.110	0.208	0.075	0.117	0.095	0.094	0.098

Tabla B.12: Absorbancia medida en función de la longitud de onda para las soluciones estudiadas a 199,03 °C y 6,08 MPa de temperatura y presión promedio. En las soluciones marcadas con (*) el anión ClO_4^- fue reemplazado por CF_3SO_3^- (continuación)

Experimento	10 (*)	11 (*)	12 (*)	13 (*)	14 (*)	15 (*)	16 (*)	17 (*)
$10^3 m_{\text{CuSO}_4} / \text{mol kg}^{-1}$	2.038	4.590	5.907	4.467	2.253	6.264	3.049	5.771
$10^3 m_{\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2} / \text{mol kg}^{-1}$	3.131	1.451	0.000	2.233	3.788	0.000	2.256	0.000
$10^3 m_{\text{HClO}_4} / \text{mol kg}^{-1}$	31.082	31.812	29.544	32.582	34.003	31.345	34.749	29.367
$10^3 m_{\text{NaClO}_4} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	0.000	0.000	24.098	27.461	22.767	45.928	44.347
$10^3 m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} / \text{mol kg}^{-1}$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Temperatura / °C	197.80	197.87	197.85	197.88	197.86	197.89	197.85	197.94
Presión / MPa	5.23	5.39	5.34	5.39	5.33	5.35	5.43	5.43
λ / nm	Absorbancia							
270	0.375	0.777	0.988	0.695	0.373	0.860	0.393	0.783
275	0.321	0.680	0.938	0.644	0.315	0.864	0.315	0.710
280	0.249	0.614	0.884	0.539	0.238	0.731	0.257	0.640
285	0.217	0.522	0.761	0.499	0.226	0.680	0.243	0.572
290	0.190	0.472	0.661	0.436	0.191	0.598	0.207	0.511
295	0.154	0.389	0.571	0.367	0.161	0.509	0.172	0.424
300	0.128	0.333	0.486	0.306	0.127	0.434	0.145	0.370
305	0.114	0.281	0.388	0.243	0.104	0.363	0.117	0.310
310	0.095	0.221	0.319	0.194	0.085	0.290	0.102	0.241
315	0.074	0.187	0.254	0.160	0.071	0.232	0.079	0.196
320	0.060	0.145	0.198	0.129	0.056	0.185	0.065	0.156

Bibliografía

- [1] J. W. Cobble. *Science* 152, 1479–1485, 1966.
- [2] M. Siskin y A. R. Katritzky. *Science* 254, 231–237, 1991.
- [3] R. A. Robinson y R. H. Stokes. *Electrolyte Solutions*. London Butterworths Scientific Publications. Second Edition., 1959.
- [4] E. A. Guggenheim. *Termodinámica*. Editorial Tecnos, Madrid, 1970.
- [5] M. D. Peña. *Termodinámica Estadística*. Editorial Alhambra S. A. - Madrid, 1979.
- [6] R. J. Fernández-Prini, H. R. Corti, y M. L. Japas. *High-Temperature Aqueous Solutions: Thermodynamic Properties*. CRC Press, 1992.
- [7] A. R. Allnatt. *Mol. Phys.* 8, 533, 1964.
- [8] J. P. Valteau, L. K. Cohen, y D. N. Card. *J. Chem. Phys* 72, 5942–5954, 1980.
- [9] D. D. Carley. *J. Chem. Phys.* 46, 3783–3788, 1967.
- [10] J. C. Rasaiah y H. L. Friedman. *J. Chem. Phys.* 48, 2742, 1968.
- [11] J. C. Rasaiah y H. L. Friedman. *J. Chem. Phys.* 50, 3965, 1969.
- [12] J. C. Rasaiah y H. L. Friedman. *Chem. Phys. Lett.* 7, 260, 1970.
- [13] J. C. Rasaiah. *J. Chem. Phys* 56, 3071–3085, 1972.
- [14] J. P. Valteau y L. K. Cohen. *J. Chem. Phys.* 72, 5935–5941, 1980.
- [15] J. C. Rasaiah, D. N. Card, y J. P. Valteau. *J. Chem. Phys* 56, 248–255, 1972.

-
- [16] E. Waisman y J. L. Lebowitz. *J. Chem. Phys.* 52, 4307, 1970.
- [17] E. Waisman y J. L. Lebowitz. *J. Chem. Phys.* 56, 3086–3093, 1972.
- [18] E. Waisman y J. L. Lebowitz. *J. Chem. Phys.* 56, 3093–3099, 1972.
- [19] K. S. Pitzer. *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*. CRC Press, 1991.
- [20] P. C. Ho, D. A. Palmer, y R. E. Mesmer. *J. Solution Chem.* 23, 997–1018, 1994.
- [21] D. A. Palmer y S. E. Drummond. *J. Solution Chem.* 17, 153–164, 1988.
- [22] X. Chen, R. M. Izaat, y J. L. Oscarson. *Chem. Rev.* 94, 467–517, 1994.
- [23] R. E. Mesmer, W. L. Marshall, D. A. Palmer, J. M. Simonson, y H. F. Holmes. *J. Solution Chem.* 17, 699–718, 1988.
- [24] L. Onsager y R. M. Fuoss. *J. Phys. Chem.* 36, 2689–2778, 1932.
- [25] R. M. Fuoss y K. L. Hsia. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 57, 1550, 1967.
- [26] R. J. Fernández-Prini. *Trans. Faraday Soc.* 65, 3311, 1969.
- [27] T. Sheldovsky. *J. Franklin Institute* 225, 1938, 739.
- [28] J. K. Fogo, S. W. Benson, y C. S. Copeland. *J. Chem. Phys.* 22, 212–216, 1954.
- [29] E. U. Frank. *Z. Phys. Chem.* 8, 92–106, 1956.
- [30] E. U. Frank. *Z. Phys. Chem.* 8, 107–126, 1956.
- [31] E. U. Frank. *Z. Phys. Chem.* 8, 192–206, 1956.
- [32] A. S. Quist y W. L. Marshall. *J. Phys. Chem.* 69, 2984–2987, 1965.
- [33] A. S. Quist y W. L. Marshall. *J. Phys. Chem.* 70, 3714–3725, 1966.
- [34] A. S. Quist y W. L. Marshall. *J. Chem. Eng. Data* 15, 375–375, 1970.
- [35] W. L. Marshall. *J. Phys. Chem.* 87, 3639–3643, 1987.
- [36] G. H. Zimmerman, M. S. Gruszkiewicz, y R. H. Wood. *J. Phys. Chem.* 99, 11612–11625, 1995.

- [37] H. L. Bianchi, H. R. Corti, y R. Fernández-Prini. *Rev. Sci. Instrum.* 64, 1636–1640, 1993.
- [38] R. E. Mesmer, J. C. F. Baes, y F. H. Sweeton. *J. Phys. Chem.* 74, 1937–1942, 1970.
- [39] C. tsun Lui y J. W. T. Lindsay. *J. Solution Chem.* 1, 45–69, 1972.
- [40] F. H. Sweeton, R. E. Mesmer, y J. C. F. Baes. *J. Solution Chem.* 3, 191–214, 1974.
- [41] R. H. Busey y R. E. Mesmer. *J. Solution Chem.* 5, 147–152, 1976.
- [42] R. H. Busey y R. E. Mesmer. *J. Chem. Eng. Data* 23, 175–176, 1978.
- [43] R. M. Kettler, D. J. Wesolowski, y D. A. Palmer. *J. Chem. Eng. Data* 43, 337–350, 1998.
- [44] A. G. Dickson, D. J. Wesolowski, D. A. Palmer, y R. E. Mesmer. *J. Phys. Chem* 94, 7978–7985, 1990.
- [45] P. L. Brown, S. E. Drummond, y D. A. Palmer. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* , 3071–3075, 1996.
- [46] W. C. Waggener. *Rev. Sci. Instrum.* 30, 788–793, 1959.
- [47] D. W. James y G. P. Smith. *Appl. Spectrosc.* 20, 317–319, 1966.
- [48] T. R. Griffiths, F. Lee, y R. H. Wijayanayake. *J. Sci. Instrum.* 44, 876–878, 1967.
- [49] N. J. Susak y D. A. Crerar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 555–564, 1985.
- [50] N. J. Susak, D. A. Crerar, T. C. Forseman, y J. L. Haas. *Rev. Sci. Instrum.* 52, 110–113, 1981.
- [51] H. D. Lüdeman y E. U. Frank. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 71, 455–460, 1967.
- [52] A. J. Ellis y W. Giggenbach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 35, 247–260, 1971.
- [53] T. M. Seward. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 121–134, 1984.

-
- [54] R. D. Alexander, A. W. Dudeney, y R. J. Irving. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1075–1080, 1978.
- [55] R. D. Alexander, D. H. Buisson, A. W. Dudeney, y R. J. Irving. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1081–1088, 1978.
- [56] T. Xiang y K. P. Johnston. *J. Phys. Chem. 98*, 7915–7922, 1994.
- [57] G. E. Bennett y K. P. Johnston. *J. Phys. Chem. 98*, 441–447, 1994.
- [58] T. Xiang, K. P. Johnston, W. T. Wooford, y E. F. Gloyna. *Ind. Eng. Chem. Res. 35*, 4788–4795, 1996.
- [59] E. T. Ryan, T. Xiang, K. P. Johnston, y M. A. Fox. *J. Phys. Chem. 100*, 9395–9402, 1996.
- [60] T. Xiang y K. P. Johnston. *J. Solution Chem. 26*, 13–30, 1997.
- [61] E. T. Ryan, T. Xiang, K. P. Johnston, y M. A. Fox. *J. Phys. Chem. A 101*, 1827–1835, 1997.
- [62] W. T. Wooford, E. F. Gloyna, y K. P. Johnston. *Ind. Eng. Chem. Res. 37*, 2045–2051, 1998.
- [63] J. B. Chlistunoff y K. P. Johnston. *J. Phys. Chem. 102*, 3993–4003, 1998.
- [64] Y. Suh, J. Lee, D. C. McPhail, y K. Kim. *J. Solution Chem. 22*, 651–661, 1993.
- [65] T. Shin, K. Kim, y I. Lee. *J. Solution Chem. 26*, 379–390, 1997.
- [66] M. H. Kim, C. S. Kim, H. W. Lee, y K. Kim. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 37*, 4951–4956, 1996.
- [67] I. Lee, G. Jung, y K. Kim. *J. Solution Chem. 23*, 1283–1293, 1994.
- [68] S. Park, H. Kim, K. Kim, J. Lee, y D. seok Lho. *Phys. Chem. Chem. Phys. 1*, 1893–1898, 1999.
- [69] H. Preston-Thomas. *Metrologia 27*, 3–10, 1990.
- [70] A. J. Read. *J. Solution Chem. 10*, 437–450, 1981.

- [71] J. L. Oscarson, S. E. Gillespie, J. J. Christensen, R. M. Izatt, y P. R. Brown. *J. Solution Chem.* 17, 865–885, 1988.
- [72] B. F. Hitch y R. E. Mesmer. *J. Solution Chem.* 5, 667–680, 1976.
- [73] J. Jortner, M. Ottolirngi, y G. Stein. *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2712–2715, 1963.
- [74] W. C. Meyer y A. C. Albecht. *J. Phys. Chem* 66, 1168–1177, 1962.
- [75] P. Venderecken, J. P. Soumillion, M. V. D. Auweraer, y F. C. D. Schryver. *Chem. Phys, Letters* 136, 441–446, 1987.
- [76] J. P. Soumillion, P. Venderecken, M. V. D. Auweraer, F. C. D. Schryver, y A. Schanck. *J. Am. Chem. Soc.* 111, 2217–2225, 1989.
- [77] Y. Guissani y B. Guillot. *J. Chem. Phys.* 98, 8221–8235, 1993.
- [78] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, y B. P. Flannery. *Numerical Recipes in Fortran 77*. Cambridge University Press, 1992.
- [79] A. Harvey, A. Peskin, y S. Klein. *NIST/ASME Steam Properties*. NIST, 1997.
- [80] C. Xiao y P. R. Tremaine. *J. Solution Chem.* 26, 277–295, 1997.
- [81] H. R. Corti, R. Fernández-Prini, y F. Svarc. *J. Solution Chem.* 19, 793–808, 1990.
- [82] L. Hnědkovský, S. Degrange, y I. Cibulka. *J. Chem. Thermodynamics* 30, 557–569, 1998.
- [83] J. A. Kukuljan, L. P. Méndez De Leo, J. L. Alvarez, H. L. Bianchi, y R. J. Fernández-Prini. *J. Chem. Thermodynamics* 35, 1541–1552, 2003.
- [84] R. E. Mesmer y J. C. F. Baes. *J. Solution Chem.* 3, 307–322, 1974.
- [85] J. W. Cobble y R. C. Murray. *Faraday Discussions* 64, 144–149, 1977.
- [86] P. B. Balbuena, K. P. Johnston, y P. J. Rossky. *J. Phys. Chem.* 100, 2706–2715, 1996.
- [87] P. B. Balbuena, K. P. Johnston, y P. J. Rossky. *J. Phys. Chem.* 100, 2716–2722, 1996.

- [88] N. Bjerrum. *K. Dansk. Vidensk. Selskab.* 7, , 1926.
- [89] K. S. Pitzer. *J. Phys. Chem.* 88, 2689–2697, 1984.
- [90] P. G. M. Brown y J. E. Prue. *Proc. Roy. Soc. (London) Ser A* 232, 320–336, 1955.
- [91] W. G. Davies, R. J. Otter, y J. E. Prue. *Discussions Faraday Soc.* 24, 103–107, 1957.
- [92] J. E. Prue. *J. Chem. Education* 46, 12–16, 1969.
- [93] R. A. Matheson. *J. Phys. Chem.* 69, 1537–1545, 1964.
- [94] A. Dadgar, D. Khorsandl, y G. Atkinson. *J. Phys. Chem.* 86, 3829–3834, 1982.
- [95] P. Hemmes y S. Petrucci. *J. Phys. Chem.* 72, 3986–3993, 1968.
- [96] H. Yokoyama y H. Yamatera. *Bull. Chem. Soc. Japan* 48, 2719–2726, 1975.
- [97] K. G. Ashurst y R. D. Hancock. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* , 1701–1707, 1977.
- [98] R. M. Izatt, D. Eatough, J. J. Christensen, y C. H. Bartholomew. *J. Chem. Soc. (A)* , 47–53, 1969.
- [99] G. R. Hedwig y H. K. J. Powell. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* , 798–801, 1973.
- [100] H. K. Powell. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* , 1947–1951, 1973.
- [101] M. Eigen y K. Tamm. *Z. Elektrochem* 66, 107, 1962.
- [102] M. Eigen y G. Maass. *Z. Phys. Chem. N.F.* 49, 163–177, 1966.
- [103] G. Maass. *Z. Phys. Chem. N.F.* 60, 138–151, 1968.
- [104] S. Petrucci. *J. Phys. Chem.* 71, 1174–1180, 1967.
- [105] R. Buchner, T. Chen, y G. Hefter. Enviado para su publicación, 2003.
- [106] A. R. Davis y B. G. Oliver. *J. Phys. Chem* 77, 1315–1316, 1973.
- [107] W. W. Rudolph, M. H. Brooker, y P. R. Tremaine. *J. Solution Chem.* 26, 757–777. 1997.

- [108] S. E. Ziemniak, M. E. Jones, y K. E. S. Combs. *J. Solution Chem.* 21, 179–200, 1992.
- [109] W. L. Marshall y E. V. Jones. *J. Phys. Chem* 70, 4028–4040, 1966.
- [110] A. J. Paulson y D. R. Kester. *J. Solution Chem.* 9, 269–277, 1980.
- [111] H. McConnell y N. Davidson. *J. Am. Chem. Soc.* 72, 3164, 1950.
- [112] F. M. M. Morel. *Principles of Aquatic Chemistry*. Wiley-Interscience, New York, 1983.
- [113] F. M. M. Morel y J. G. Hering. *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*. Wiley-Interscience, New York, 1993.
- [114] W. Stumm y J. J. Morgan. *Aquatic Chemistry*. Wiley-Interscience, New York, 1996.
- [115] J. M. Smithson y J. P. Williams. *J. Chem. Soc.* , 457–462, 1958.
- [116] E. Shock y H. Hegelson. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 2009–2036, 1988.
- [117] D. R. Rosseinsky. *J. Chem. Soc.* , 785–791, 1962.
- [118] A. A. Chialvo, P. C. Ho, D. A. Palmer, M. S. Gsruszkiewicz, P. T. Cummings, y J. M. Simonson. *J. Phys. Chem. B* 106, 2041–2046, 2002.
- [119] A. A. Chialvo y J. M. Simonson. *J. Chem. Phys.* 118, 7921–7929, 2003.
- [120] D. M. Ritson y J. B. Hasted. *J. Chem. Phys.* 16, 11–21, 1948.
- [121] G. Atkinson y S. Kor. *J. Phys. Chem.* 60, 128, 1965.
- [122] R. A. Robinson y R. H. Stokes. *Electrolyte Solutions*. Butterworths Scientific Publications - London, 1959.
- [123] J. F. Côté, G. Perron, J. E. Desnoyers, G. C. Benson, y B. C. Lu. *J. Solution Chem.* 27, 685–705, 1996.
- [124] P. A. Kokkoros y P. J. Rentzeperis. *Acta Crystallographica* 1, 1948, 1967.
- [125] P. Hemmes y S. Petrucci. *J. Phys. Chem.* 74, 467–468, 1970.

-
- [126] C. C. Pye y W. W. Rudolph. *J. Phys. Chem.* 102, 9933–9943, 1998.
- [127] E. A. S. Cavell y S. Petrucci. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 76, 1019–1030, 1978.
- [128] J. Barthel, K. Bachhuber, y R. Buchner. *Chemical Reactivity in Liquids - Fundamental Aspects*. Editado por M. Moreau y P. Turq. Plenum Press, New York, 1988.
- [129] W. W. Rudolph, M. H. Brooker, y P. R. Tremaine. *J. Solution Chem.* 28, 621–630, 1998.
- [130] M. Berkowitz, A. Karim, J. A. McCammon, y P. J. Rossky. *Chem. Phys. Letters* 105, 577–580, 1984.
- [131] A. Karim y J. A. McCammon. *Chem. Phys. Letters* 132, 219–223, 1986.
- [132] G. Ciccotti, M. Ferrario, J. T. Hynes, y R. Kapral. *Chem. Phys.* 129, 241–251, 1989.
- [133] G. Ciccotti, M. Ferrario, J. T. Hynes, y R. Kapral. *J. Chem. Phys.* 93, 7137–7147, 1990.
- [134] A. A. Chialvo, P. T. Cummings, H. D. Cochran, J. M. Simonson, y R. E. Mesmer. *J. Chem. Phys.* 103, 9379–9387, 1995.
- [135] A. A. Chialvo, P. T. Cummings, J. M. Simonson, y R. E. Mesmer. *J. Chem. Phys.* 105, 9248–9257, 1996.
- [136] A. A. Chialvo, P. T. Cummings, J. M. Simonson, y R. E. Mesmer. *Fluid Phase Equilibria* 151, 107–115, 1998.
- [137] A. A. Chialvo, P. T. Cummings, y J. M. Simonson. *J. Chem. Phys.* 113, 8093–8100, 2000.
- [138] H. L. Friedman y B. Larsen. *J. Chem. Phys.* 70, 92–100, 1979.